

Elektronenspinresonanz in nanoskaligen Systemen

Dissertation

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
Universität Augsburg

von

Thomas Kurz

Lehrstuhl Experimentalphysik 5
Elektronische Korrelationen und Magnetismus
Institut für Physik
Universität Augsburg

Augsburg
November 2005

Gutachter

Prof. Dr. Alois Loidl
Prof. Dr. Armin Reller

Datum der Einreichung

02. November 2005

Datum der Prüfung

10. Februar 2006

Inhalt

1. Einleitung	9
2. Magnetische Halbleiter	13
2.1. Halbleiter und magnetische Halbleiter	13
2.2. Die Bulk Mischsysteme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	15
2.3. MnS	21
2.3.1. Typen des Antiferromagnetismus	23
2.3.2. α -MnS (Steinsalz Struktur)	26
2.3.3. β -MnS (Zinkblende Struktur)	26
2.3.4. β -MnS (Wurtzit Struktur)	26
3. Mesoporöse Silikate – Präparation und Charakterisierung	31
3.1. Einleitung	31
3.2. Probenpräparation	32
3.3. Probencharakterisierung	34
3.3.1. Transmission Electron Microscopy (TEM)	35
3.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)	35
3.3.3. Röntgendiffraktometrie	38
3.3.4. N_2 Physisorption	40
3.3.5. Bestimmung des Volumen-Verhältnisses zwischen Wand und Poren	43
3.3.6. Raman- und FIR-Spektroskopie	45
3.3.7. Optische Messungen	47
3.3.8. Fazit	53
4. Grundlagen der Elektronenspinresonanz (ESR)	55
4.1. Vorbemerkungen	55
4.2. Zeeman-Effekt	56
4.3. Bewegungsgleichungen und Linienform	57
4.3.1. Bewegungsgleichung und dynamische Spinsuszeptibilität	58
4.3.2. Absorbierte Leistung	60
4.3.3. Experimentelle Umsetzung und Linienform	61

4.4.	Skin-Effekt.....	61
4.5.	Resonanz und Gegenresonanz	63
4.6.	Messgrößen der ESR	63
4.6.1.	Resonanzfeld und g -Wert	63
4.6.2.	Linienbreite	65
4.6.3.	Intensität	65
4.7.	Hyperfein-Wechselwirkung.....	66
4.8.	Apparativer Aufbau	68
4.9.	Auswertung der Spektren	70
5.	Magnetismus in MCM Nanostrukturen	73
5.1.	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	73
5.1.1.	Spektren	73
5.1.2.	Untersuchung der Hyperfein-Struktur	74
5.1.3.	Intensität I: Der Curie-Weiss-Parameter.....	77
5.1.4.	Linienbreite	82
5.1.5.	Intensität II: Temperaturabhängigkeit der Intensität	98
5.1.6.	Fazit	100
5.2.	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	101
5.2.1.	Spektren und Hyperfein-Struktur	101
5.2.2.	Intensität: Curie-Weiss-Parameter und Temperaturabhängigkeit	102
5.2.3.	Linienbreite	105
5.2.4.	Feldabhängigkeit der Magnetisierung	109
5.2.5.	Fazit	111
5.3.	β -MnS	111
5.3.1.	Bulk	111
5.3.2.	MnS in MCM.....	115
5.3.3.	Suszeptibilität.....	122
5.3.4.	Fazit	126
6.	Weitere Nano-Systeme	129
6.1.	MCM Filme	129
6.1.1.	Präparation	129
6.1.2.	Katalogisierung der ESR Spektren.....	130
6.1.3.	Linienbreite	132
6.1.4.	Intensität und Curie-Weiss-Temperatur	134

6.1.5.	Fazit	134
6.2.	(Ti:Fe)O ₂	135
6.2.1.	Die Modifikationen von Titan Dioxid	135
6.2.2.	Nanokristallines (Ti:Fe)O ₂	136
6.2.3.	ESR Untersuchungen bei tiefer Temperatur	137
6.2.4.	Verhalten bei höheren Temperaturen und Bildung von Pseudo-Brookit	140
6.2.5.	Fazit	143
7.	Zusammenfassung	145
A.	MeasurementCommander	151
A.1.	Allgemeine Bemerkungen	151
A.2.	Module	153
A.3.	Autostart-Möglichkeiten und Scripte	154
A.4.	Aufrufparameter von <i>MeasurementCommander</i>	154
A.5.	<i>IEEE488</i> Unterstützung: Ein Messbeispiel	155
A.6.	Vorstellung einiger nützlicher Module	158
A.6.1.	ZOOM	159
A.6.2.	MARKER	160
A.6.3.	MATH	160
A.6.4.	ASCII	161
A.6.5.	FIT	161
B.	Rechnungen zur ESR	177
B.1.	Bestimmung der Bewegungsgleichung für die Transversal-Komponenten der Magnetisierung	177
B.2.	Berechnung der dynamischen Suszeptibilität	178
B.3.	Berechnung der Intensität	178
C.	Einheitensysteme	181
C.1.	Definition elektromagnetischer Einheiten	181
C.2.	Umrechnung zwischen Einheitensystemen	182
C.3.	Constanten der Physik	185
Dank an...		187

Literaturverzeichnis	191
Abbildungsverzeichnis	199
Tabellenverzeichnis	205
Lebenslauf	207

1. Einleitung

Ziel der modernen Halbleiter-Elektronik ist es, Bauelemente immer kleiner und gleichzeitig effizienter zu gestalten, um kompakte und leichte Geräte zu produzieren. Die Schlagworte heissen Integration und Miniaturisierung. Dabei ergeben sich wichtige Fragestellungen bezüglich Quantenmechanik und Magnetismus, die eine große Herausforderung für die Grundlagenforschung bedeuten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stehen besonders die beiden folgenden Probleme im Vordergrund:

1. Heutzutage kommen elektronische Komponenten durch fortschreitende Miniaturisierung in Größenordnungen, in denen Quanteneffekte nicht länger vernachlässigbar bleiben. Was passiert, wenn Schaltungen noch höher integriert sind? Aktuelle Prozessoren werden in $0.13\,\mu\text{m}$ Technologie hergestellt, d.h. deren kleinste Abmessung liegt in der Größenordnung um 100nm . Was passiert bei weiterer Miniaturisierung?
2. Halbleiter-Technologie basiert heute darauf, dass die bewegte *Ladung* der Elektronen Informationen von einem Ort zum anderen transportiert. Der Spin — Träger des Magnetismus — spielt dabei keine Rolle, obwohl viele Speichermedien auf ferromagnetischer Basis arbeiten. Die Bandbreite des Informationstransports könnte vermutlich mehr als verdoppelt werden, wenn Spin *und* Ladung gleichzeitig zum Einsatz kämen. Diese als *Spintronik*¹ bekannt gewordene Idee ist bereits seit Jahren Gegenstand aktueller Forschung [38, 49, 50].

Einen Weg, elektronische und magnetische Eigenschaften zu verbinden, stellen semimagnetische Halbleiter dar: Halbleiter, die mit magnetischen Atomen dotiert wurden. Schwieriger ist es, den Einfluss reduzierter Dimension auf das elektronische und magnetische Verhalten eines solchen Halbleiters zu untersuchen, da die Herstellung nanoskaliger Materialien verständlicherweise nicht einfach ist. Lithografische Verfahren etwa stoßen bei Größenordnungen von einigen zehn Nanometern an ihre physikalischen Grenzen. Die interessante Frage ist aber gerade, wie sich Materialien verhalten, deren Ausdehnung auf nur einige Gitterabstände — und damit weniger als 10nm — begrenzt ist.

Dieser Bereich, in dem gerade nicht mehr nur einzelne Atome oder Moleküle, sondern schon bereits kristalline Strukturen vorliegen, ist besonders interessant, weil er eine Antwort auf die Frage erlaubt, wievieler Gitterabstände es bedarf, um magnetische Ordnung hervorzurufen. Er war jedoch lange Zeit nicht zugänglich. Dies änderte sich

¹ Kunstwort aus Spin und Elektronik und damit Synonym für *Spin-Elektronik*.

1990, als mesoporöse Glas-Strukturen (SiO_2) aufkamen [39]. Sie bilden Bienenwabentypige Porensysteme oder auch geordnete "Nanoröhren". Die Durchmesser solcher Poren liegen genau in der gesuchten Größenordnung. Als es gelang, Halbleiter, darunter CdS [29], GaAs [59], Ge [41] und SiGe [61], in diese Poren einzulagern, wurde der Weg für Untersuchungen an dimensionsreduzierten Systemen frei. Da SiO_2 ein Isolator mit großer Bandlücke ist, besteht eine ausreichende elektronische Trennung zwischen in verschiedenen Poren befindlichem Halbleitermaterial. Die unmagnetischen SiO_2 Wände besitzen zudem eine ausreichende Dicke, um diese Entkopplung auch in magnetischer Hinsicht zu gewährleisten. Erstmals ist es daher möglich, Strukturen magnetischer Halbleiter zu bilden, die Ausdehnungen von nur wenigen Nanometern besitzen – und diese Ausdehnung lässt sich präzise steuern.

Theoretische Vorhersagen über das Verhalten idealer ein- und zweidimensionaler Heisenberg Magnete, d.h. solcher Systeme, die eine isotrope² Wechselwirkung zwischen den Spins besitzen, existieren bereits seit den 1950er und 1960er Jahren. Mermin und Wagner leiteten aus der Spinwellen-Theorie 1966 ab, dass ein solches System keinen Phasenübergang von der paramagnetischen Phase in eine geordnete Phase erfährt (*Mermin-Wagner-Theorem* [43]). In realen magnetischen Nanostrukturen ist aber eine endliche Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen gegeben. Zudem würde jede Anisotropie – beispielsweise durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht – dieses Theorem brechen. Die experimentelle Untersuchung an Nanosystemen dürfte daher interessante Erkenntnisse liefern.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden die Systeme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ausgewählt. Sie zählen zu den semimagnetischen Halbleitern und dienen als Modellsysteme für kommende Spintronik-Anwendungen. Durch systematische Erniedrigung des Porendurchmessers soll herausgefunden werden, wie sich diese Systeme verhalten, wenn ihre Ausdehnung künstlich beschränkt wird, wenn also der Übergang vom dreidimensionalen zum quasi-ein- oder gar nulldimensionalen System erfolgt (sog. Nanodrähte bzw. Quantenpunkte). Die Studie der angesprochenen Mischsysteme wird wesentliche Grundlagen, Konzepte und Erkenntnisse über die Effekte liefern, die in nanoskaligen Systemen auftreten. Hierauf basierend wird dann eine Untersuchung des antiferromagnetisch ordnenden MnS erfolgen. Dabei wird erstmals Schritt für Schritt beobachtbar sein, wie sich sein magnetischer Übergang bei der Einlagerung in graduell kleinere Poren bis hinab zu Durchmessern von 3 nm verhält. Die Untersuchungen beschränken sich währenddessen aber nicht nur auf die magnetischen Eigenschaften; chemische und insbesondere optische Messungen werden wesentliche ergänzende Informationen liefern, und damit eine Brücke zwischen

² griech. *isos*: gleich; griech. *tropos*: Drehung, Richtung; in alle Richtungen gleich(artig)

langreichweitiger magnetischer Ordnung auf der einen und kurzreichweitiger Nahordnung auf der anderen Seite schlagen.

Die vorliegende Arbeit ist so aufgebaut, dass im direkten Anschluss an diese Einführung zunächst die Eigenschaften der korrespondierenden Volumenkristall-Systeme zusammengefasst vorgestellt werden. Danach beschreibt das 3. Kapitel die Synthese, sowie die chemische und optische Charakterisierung der nanoskaligen Systeme. An dieser Stelle werden notwendige Grundlagen über die vorliegenden Proben gesammelt werden, da eine genaue Kenntnis über sie für weiter gehende Messungen unabdingbar ist. Da es sich um Nanopartikel handelt, ist es insbesondere notwendig, die Existenz des magnetischen Halbleiters innerhalb des Porensystems nachzuweisen. Im Anschluss daran erfolgt zunächst eine Beschreibung der Elektronenspinresonanz, die die zentrale Messmethode dieser Arbeit darstellt, bevor im 5. Kapitel auf die magnetischen Untersuchungen eingegangen wird. Die Mischsysteme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, sowie der reine Halbleiter MnS werden hierbei in jeweils eigenen Abschnitten ausführlich analysiert. Die Vorstellung weiterer Nanosysteme, sowie eine Zusammenfassung bilden den Abschluss dieser Arbeit.

2. Magnetische Halbleiter

2.1. Halbleiter und magnetische Halbleiter

Ein Halbleiter ist ein Spezialfall des Isolators. Wie dieser, besitzt ein Halbleiter ein voll aufgefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Allerdings ist die Energielücke E_g zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband (beispielsweise 0.7 eV in Germanium, 1.2 eV in Silizium oder 1.5 eV in GaAs) deutlich niedriger als im Isolator und ermöglicht dadurch eine einfache thermische oder optische Anregung von Elektronen über die Bandlücke, wodurch eine geringe Leitfähigkeit zu Stande kommt. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt in der Regel einem Arrheniusverhalten³. Sie ist stark Temperatur abhängig und kann durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen (*Dotieren*) über mehrere Größenordnungen variiert werden.

Halbleiter lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Elementhalbleiter und Verbindungshalbleiter. Für letztere charakteristisch sind die II-VI Halbleiter und die III-V Halbleiter, die aus Elementen der zweiten und sechsten bzw. dritten und fünften Hauptgruppe (Gruppen 2 und 16 bzw. Gruppen 13 und 15 nach IUPAC Konvention) bestehen. ZnS und CdS zählen zu den II-VI Halbleitern, da sich die ebenfalls positiv zweiwertigen Elemente der Gruppe 12 (Übergangsmetalle) wie die entsprechenden Elemente der Gruppe 2 verhalten.

Ersetzt man eine Atomsorte eines Halbleiters statistisch durch isovalente Atome anderer Sorte, so bildet man einen Halbleiter-Mischkristall in Form eines Substitutions-Mischkristalls. Voraussetzung hierfür ist, dass die ersetzende Atomsorte annähernd gleiche Atomgröße aufweist wie die ersetzte Atomsorte. Im Gegensatz zum *Dotieren* des Halbleiters, wo gezielt Elektronen oder Löcher in den Halbleiter eingebaut werden, indem Ersetzungen mit solchen Atomen vorgenommen werden, die entweder ein Außenelektron mehr oder weniger als das ersetzte Atom besitzen, ist der Mischkristall dadurch charakterisiert, dass substituiertes und substituierendes Atom dieselbe Valenzelektronen-Konfiguration aufweisen (*isoelektronische* Ersetzung). Die Kristallstruktur eines Mischkristalls entspricht im Idealfall in weiten Konzentrationsbereichen der des ursprünglichen Halbleiters.

³ $\sigma \sim \exp(-E_g/k_B T)$; benannt nach dem schwedischen Physiker und Chemiker Svante August Arrhenius (1859–1927).

*Semimagnetische Halbleiter*⁴ sind ein Spezialfall eines Halbleiter-Mischkristalls. Sie entstehen, wenn eine magnetische Atomsorte als Ersetzungsorte gewählt wird. Die Valenzelektronen-Konfiguration bleibt dabei ebenfalls gleich, weil der Magnetismus der ersetzenden Atome von *inneren Elektronenschalen* herrührt – es kommen also Übergangsmetalle oder seltene Erden in Betracht. So eignet sich etwa Mn mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ als Ersatz für Zn ($[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$).

Abb. 2.1 [38] zeigt exemplarisch, wie sich der Einbau magnetischer Ionen auf den Halbleiter auswirkt. Die lokalisierten magnetischen Ionen führen zu einer Austausch-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des s artigen Leitungsbandes am Γ Punkt⁵ (J_{s-d}) und des p artigen Valenzbandes mit den 3d Elektronen des Mn^{++} (J_{p-d}), woraus sich eine sehr hohe Zeeman Aufspaltung der elektronischen Zustände ergibt [19, 38].

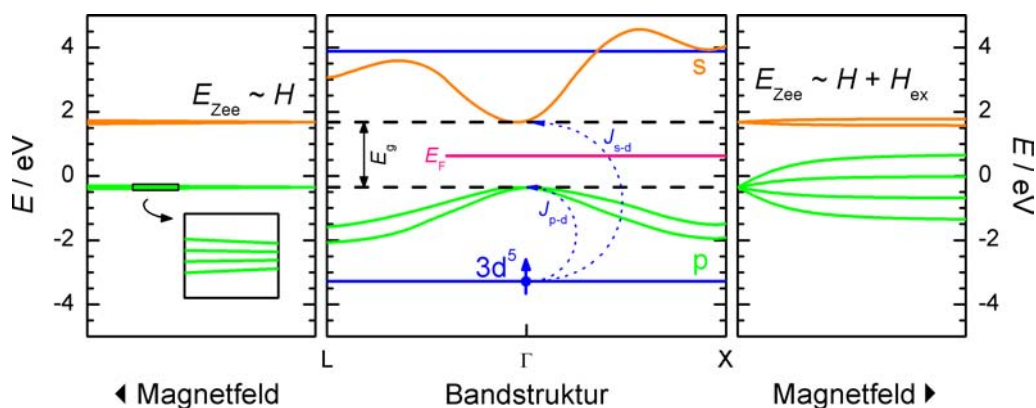


Abb. 2.1: Giant-Spin-Splitting in semimagnetischen Halbleitern. Aus: [38]. Mitte: Typische Bandstruktur des Halbleiters. Die lokalisierten magnetischen Ionen bewirken eine Austausch-Wechselwirkung zwischen Elektronen des s artigen Leitungsbandes und des p artigen Valenzbandes am Γ Punkt. Im Gegensatz zu einem nicht-magnetischen Halbleiter (links), bei dem die Zeeman-Aufspaltung proportional zum extern anliegenden Magnetfeld H verläuft, ergibt sich an einem magnetischen Platz (rechts) eine verstärkte Zeeman-Aufspaltung. Effektiv kommt sie dadurch zu Stande, dass die Valenzband-Elektronen und Leitungsband-Löcher durch die nicht aufgefüllte $3d^5$ Schale des magnetischen Ions ein zusätzliches Austauschfeld H_{ex} spüren.

Eine Konsequenz der verstärkten Zeeman-Aufspaltung äußert sich beispielsweise im *Faraday Effekt*⁶: Linear polarisiertes Licht, das eine Energie in der Größenordnung

⁴ auch: *verdünnte magnetische Halbleiter* (*diluted magnetic semiconductor* (DMS))

⁵ Der Γ Punkt bezeichnet den Mittelpunkt (Symmetriepunkt) des reziproken Gitters.

⁶ Linear polarisiertes Licht verändert die Polarisationssebene beim Durchtritt durch ein transparentes Medium, wenn längs der Ausbreitungsrichtung ein starkes Magnetfeld anliegt. Der Winkel, um den die Polarisationssebene gedreht wird, hängt von der Länge des Lichtwegs, der Magnetfeldstärke und der Verdet Constante, in die Wellenlänge und Brechungsindex eingehen, ab [68].

der Energielücke des Halbleiters besitzt, kann eine positive oder negative Drehung der Polarisation erfahren, je nachdem, ob seine Energie kleiner oder größer als E_g ist⁷. Dabei ist — anders als bei nicht magnetischen Halbleitern — bereits bei schwachen Magnetfeldern eine deutliche Faraday Rotation beobachtbar. Semimagnetische Halbleiter sind somit für magneto-optische Anwendungen von großem Interesse [38].

2.2. Die Bulk Mischsysteme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

Verbindungshalbleiter lassen sich nicht beliebig mit magnetischen Ionen mischen. Meist existiert eine Mischungslücke, die von der Wachstumstemperatur abhängt, innerhalb der sich kein semimagnetischer Halbleiter bildet. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Grenzen bei den beiden betrachteten Systemen.

System	Kristallstruktur	Mischbar	Kation-Kation-Abstand d_{nn}/nm
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	Zinkblende	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.383 + 0.01391 \cdot x$
	Wurtzit	$0.1 \leq x \leq 0.45$	
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	Wurtzit	$0 \leq x \leq 0.45$	$0.4123 - 0.0151 \cdot x$

Tab. 2.1: Grenzen der Mischbarkeit und Abhängigkeit des Nächst-Nachbar-Abstands von der Mn Konzentration semimagnetischer Halbleiter. Der maximale Mn Gehalt beträgt sowohl in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ als auch in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 45%. Die Abhängigkeit des Nächst-Nachbar-Abstands (und damit auch der Gitterkonstanten a_0) ist gering und kann i.d.R. vernachlässigt werden. Alle Angaben nach [19].

Die Mischreihen beider Systeme existieren bis etwa $x \approx 45\%$. Dabei ändert $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ seine Kristallstruktur bei einer Mn Konzentration von etwa 10% von der Zinkblende zur Wurtzit Struktur⁸, während $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ durchgehend in der Wurtzit Struktur vorliegt. Der Abstand nächster Nachbarn hängt nur schwach von der Konzentration ab und ist für Zinkblende und Wurtzit auf Grund der gleichen tetraedrischen Nahordnung vergleichbar⁹. Die in späteren Kapiteln gemachte Näherung, die Gitterkonstanten von ZnS und CdS zu verwenden, ist daher gerechtfertigt.

⁷ Oberhalb der Bandlücke ist jedoch meist die Absorption des Halbleiters zu hoch für Transmissions-Experimente.

⁸ Die Kristallstrukturen werden in Abschnitt 2.3. noch ausführlich vorgestellt.

⁹ Um Umrechnungsprobleme zwischen den Gitterkonstanten der beiden Kristallstrukturen zu vermeiden, wird für das HCP Gitter i.d.R. der Abstand $a_0 \sqrt{2}$ angegeben, der sich bei einem entsprechenden FCC Gitter ergeben würde (Kation-Kation-Abstand).

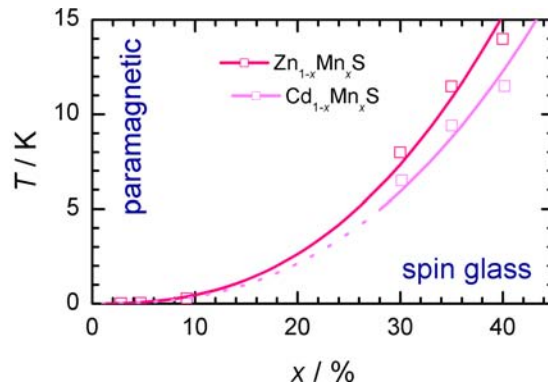


Abb. 2.2: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Literaturdaten nach [60, 71]. Die durchgezogenen Linien trennen die paramagnetische von der Spinglas-Phase. Ihr Verlauf folgt einem Verhalten proportional zu $x^{7.6/3}$. Im gepunkteten Bereich von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ liegen keine gesicherten Daten vor.

Das Phasendiagramm beider Mischreihen (Abb. 2.2) ist vergleichsweise einfach: Es tritt nur ein Phasenübergang auf, und zwar von der paramagnetischen Phase in eine Spinglas-Phase¹⁰. Dieser Übergang liegt für alle Proben, deren Mn Konzentration 30% nicht überschreitet, stets unterhalb von 8 K [60, 71]. Er spielt für die vorliegenden Untersuchungen an den Nano-Systemen daher nur eine untergeordnete Rolle. Tatsächlich konnte er nie beobachtet werden.

Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 2.3 und 2.4, jeweils oben links) wurden bereits in vergangenen Jahrzehnten weitere Erkenntnisse über die Systeme gewonnen.

Alle Suszeptibilitäten folgen im Hochtemperatur-Bereich einem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C(x)}{T - \theta(x)} \quad [\chi] = 1 \quad (1)$$

(Suszeptibilität pro Volumen). Dabei stellt $C(x)$ die (Volumen bezogene) Curie-Constante dar, die durch

$$C(x) = \frac{\mu_0 N s (s+1) (g \mu_B)^2}{3 k_B} \cdot x \equiv C_0 \cdot x \quad [C(x)] = \text{K} \quad (2)$$

¹⁰ Ein Spinglas ist ein ungeordnetes Material mit hoher magnetischer Frustration. Die Spinglas-Phase ist dadurch charakterisiert, dass zwar lokal eine spontane Magnetisierung auftritt, diese aber global verschwindet. Die Spins der magnetischen Ionen sind in Clustern "eingefroren", deren Orientierungen statistisch verteilt sind.

Eigenschaft		$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$
Curie-Weiss-Temperatur	θ/x	-1210 K	-772 K
Austausch-Wechselwirkung ($x = 0$)			
	$J_{\text{nn}}/k_{\text{B}}$	-16.1 K	-10.6 K
	$J_{\text{nnn}}/k_{\text{B}}$	-0.6 K	-4.7 K
Spinglas-Übergang ($x \leq 0.3$)	T_{SG}	< 8 K	< 8 K
Gitterkonstante ($x = 0$; FCC Annahme)	a_0	0.55 nm	0.58 nm
Molare Masse	M		
$x = 0$		97.5 g/mol	144.5 g/mol
$x = 1$			87 g/mol
Bandlücke	E_{g}		
$x = 0$		3.78 eV	2.49 eV
$x = 1$		3.70 eV	

Tab. 2.2: Zusammenstellung wichtiger magnetischer und struktureller Parameter von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Literaturangaben nach [12, 22, 46, 54, 57, 58, 60, 62].

definiert ist¹¹. Hierin sind μ_0 die magnetische Feldkonstante, $s = 5/2$ der Gesamtspin¹² des Mn^{++} Ions, N die Anzahl magnetischer Ionen pro Einheitszellen-Volumen, sowie k_{B} die Boltzmann-Constante.

Die Curie-Weiss-Temperatur $\theta(x)$ ist ein Maß für die Stärke der magnetischen Wechselwirkung. Sie ist bei ferromagnetischer Wechselwirkung positiv, und negativ für antiferromagnetische Wechselwirkung. Ihr Wert lässt sich aus Molekularfeld-Rechnungen näherungsweise zu

$$\theta(x) = \left[\frac{2s(s+1)}{3k_{\text{B}}} \cdot \sum_p J_p z_p \right] \cdot x \equiv \theta_0 \cdot x \quad [\theta(x)] = \text{K} \quad (3)$$

bestimmen. Dabei wird über die Austausch-Integrale J_p der p -nächsten (nächsten, übernächsten, etc.) Nachbarn summiert, jeweils gewichtet mit der Anzahl an Nachbarn in diesem Abstand. Die J_p stellen eine Kopplungskonstante dar, durch die die Wechselwirkung

$$E = -J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (4)$$

¹¹ Die Massen bezogene Suszeptibilität erhält man durch Division durch die Dichte; die molare Suszeptibilität errechnet sich durch zusätzliche Multiplikation mit der molaren Masse.

¹² Per Konvention werden in dieser Arbeit alle Quantenzahlen mit Kleinbuchstaben benannt.

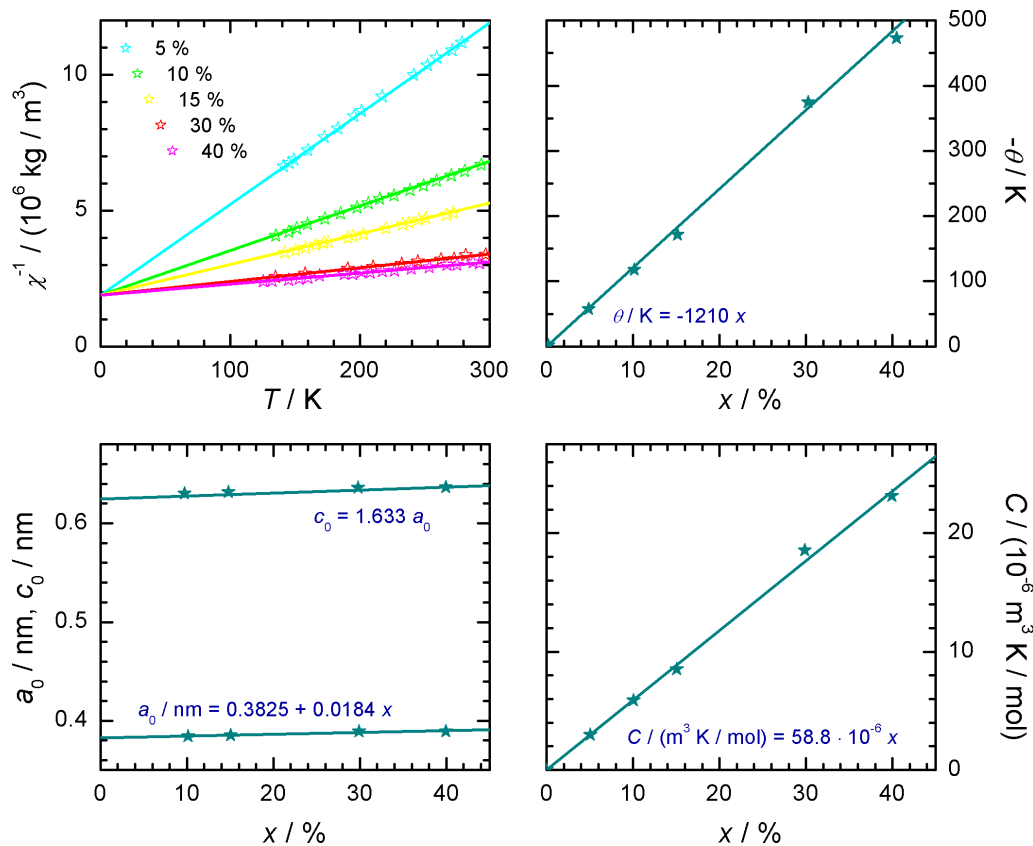


Abb. 2.3: Magnetische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Literaturdaten nach [57]. Oben links: Inverse magnetische Massen-Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien entsprechen Curie-Weiss-Fits. Aus deren Steigung ergibt sich — unter Berücksichtigung der ebenfalls von der Mn Konzentration abhängigen molaren Masse — die Curie-Konstante (unten rechts), während der Schnittpunkt mit der Temperatur-Achse der Curie-Weiss-Temperatur (oben rechts) entspricht. Unten links: Gitterkonstante der Wurtzit Struktur in Abhängigkeit von der Mn Konzentration. Das Verhältnis c_0/a_0 stimmt sehr gut mit dem Erwartungswert $\sqrt{8/3} \approx 1.633$ eines idealen HCP Gitters überein.

zwischen zwei Mn Spins \vec{s}_i und \vec{s}_j formal beschrieben werden kann. Ein positives J_{ij} beschreibt ferromagnetisches Verhalten der Spins; entsprechend stellt sich eine antiferromagnetische Spinanordnung ein, wenn J_{ij} negativ ist. Sind die Plätze i und j nächste Nachbarn, greift die abkürzende Bezeichnung J_1 , für übernächste Nachbarn J_2 , etc.

Sowohl die Curie-Konstante als auch die Curie-Weiss-Temperatur verlaufen linear mit der Mn Konzentration x . Durch Einsetzen von Gleichung (2) und (3) in Gleichung (1)

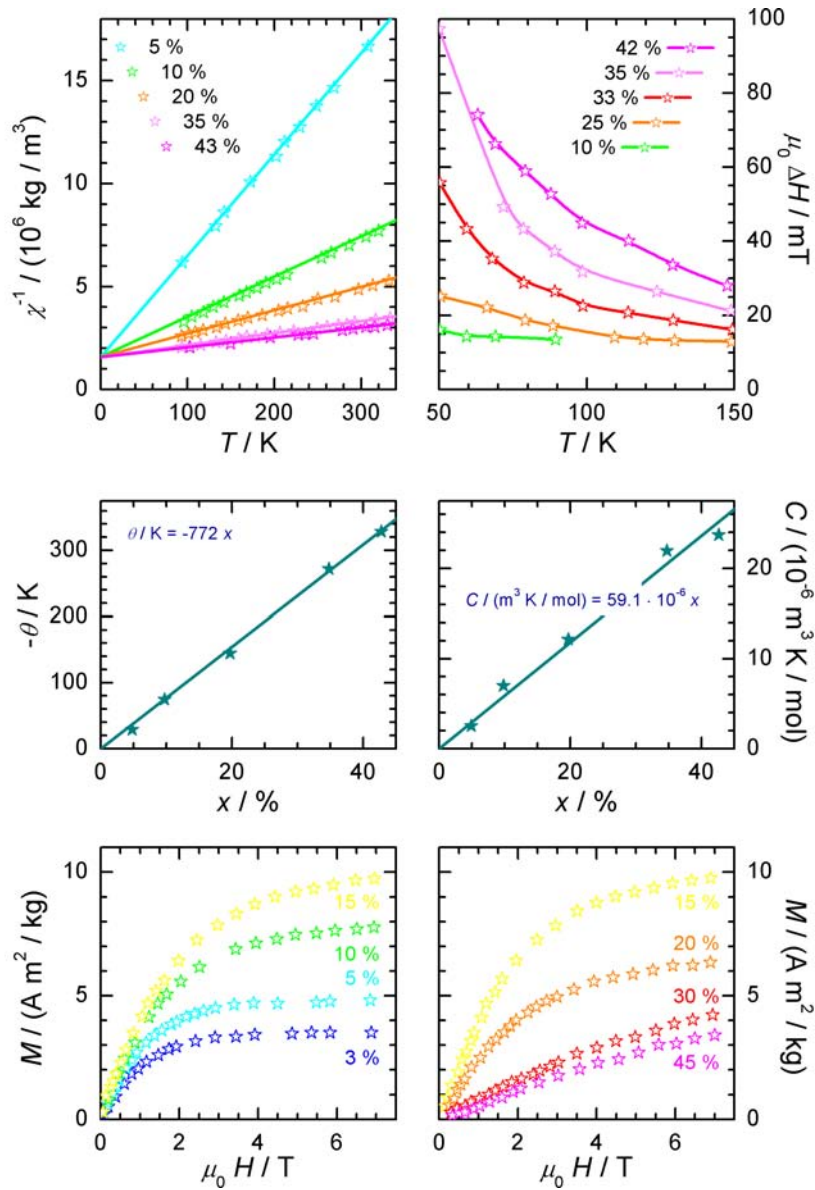


Abb. 2.4: Magnetische Eigenschaften von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Literaturdaten nach [12, 51, 58].
 Oben links: Inverse magnetische Massen-Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur (Datenpunkte). Aus der Steigung der Curie-Weiss-Geraden (durchgezogene Linien) ergibt sich — nach Multiplikation mit der molaren Masse — die molare Curie-Constante (Mitte rechts). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Temperaturachse ergibt die Curie-Weiss-Temperatur (Mitte links). Oben rechts: Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite. Die Linienbreite fällt mit steigender Temperatur und sinkender Mn Konzentration ab. Unten: Feldabhängigkeit der Massen-Magnetisierung bei einer Temperatur von 1.5 K. Zur Abhängigkeit vom Mn Gehalt, siehe Text.

lässt sich die Suszeptibilität

$$\chi(T) = \frac{C_0 x}{T - \theta_0 x} \quad (5)$$

nur in Abhängigkeit der Mn Konzentration und der Constanten C_0 und θ_0 schreiben, welche sich für einen isostrukturellen magnetischen Halbleiter der Konzentration $x = 1$ (MnS) ergäben. Diese Form zeigt auch, dass $\chi(0\text{K}) = -C_0/\theta_0$ gilt. Anders ausgedrückt: Die Suszeptibilitäten aller Konzentrationen besitzen bei 0 K denselben Wert ($48.6 \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{mol}$ für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$; $76.6 \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{mol}$ für $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$).

Beschränkt man sich auf die Nächst-Nachbar-Wechselwirkung, so lässt sich aus den Werten der Curie-Weiss-Temperatur mit Hilfe von Gleichung (3) die Stärke des Austauschs zwischen den nächsten Nachbarn, J_1 , berechnen. Man erhält hieraus einen Wert von $J_1/k_B = -17.3 \text{K}$ für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $J_1/k_B = -11.05 \text{K}$ für $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Beide Werte sind betragsmäßig etwas größer als die in Tabelle 2.2 angegebenen Werte, die aus Neutronen-Streu-Experimenten gewonnen wurden. Die Vernachlässigung höherer Ordnungen (Übernächst-Nachbar, etc.) macht sich hier bemerkbar.

Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der magnetischen Feldstärke ist für $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abb. 2.4 (unten) gezeigt (aus: [12]). Keine der gezeigten Konzentrationen folgt einer Standard Brillouin-Funktion¹³, was in der Wechselwirkung zwischen den Mn^{++} Ionen begründet liegt. Es lässt sich jedoch eine modifizierte Brillouin-Funktion finden [20], die auf Effektivwerten von Temperatur (durch Einführung einer Curie-Weiss-Temperatur) und Spin (durch Berücksichtigung der Kopplung mit Hilfe eines Vorfaktors) basiert und eine gute Anpassung an die Daten darstellt. Fits dieser Art bestätigen, dass die Wechselwirkung zwischen den Ionen antiferromagnetischer Natur ist. Desweiteren zeigt sich bei tiefen Temperaturen, dass der effektive Spin mit zunehmender Mn Konzentration *sinkt*. Auslöser dieses Verhaltens, das sich auch darin äussert, dass die Magnetisierung für $x > 15\%$ wieder abnimmt, ist die Tatsache, dass sich innerhalb der Probe antiferromagnetische Cluster bilden, die mit zunehmendem Mn Gehalt wachsen. Dadurch fällt ein gewisser Anteil an Spins aus — die Magnetisierung sinkt. Dieser Effekt wird im Rahmen der Untersuchungen in den mesoporösen Strukturen nochmals aufgegriffen und ausführlicher vorgestellt werden (s. z.B. Kapitel 5.1.3. ab S. 77 oder Kapitel 5.1.4.3. ab S. 91).

Verglichen mit Magnetisierungs- und Suszeptibilitäts-Messungen wurden bislang weit weniger ESR Experimente an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ durchgeführt [37, 51].

¹³ $M = N g j \mu_B B_j(x)$, wobei $x = g j \mu_0 \mu_B H / k_B T$ und $B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \cdot \coth\left(\frac{x(2j+1)}{2j}\right) - \frac{1}{2j} \cdot \coth\left(\frac{x}{2j}\right)$.

Exemplarisch ist in Abb. 2.4 (oben rechts) die Linienbreite von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei verschiedenen Mn Konzentrationen gezeigt. Zwei der drei typischen Charakteristika in der Linienbreite semimagnetischer Halbleiter [51] werden hier bereits deutlich: Zum einen erfolgt mit zunehmender Temperatur eine starke Verschmälerung der Linie, zum anderen wird die Linie umso breiter, je höher die Mn Konzentration ist. Nicht gezeigt ist der dritte Einflussfaktor in Form des nicht-magnetischen Kations (z.B. Cd^{++}) und des Anions (S): Bei gegebener Temperatur und Dotierung verbreitert die Linie mit abnehmender Ordnungszahl des Kations und mit zunehmender Größe des Anions. Letzterer Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtbar sein, da nur mit Sulfiden gearbeitet wurde.

Im paramagnetischen Bereich lassen sich die ESR Spektren durch eine Lorentz förmige Linie beschreiben. Zusammen mit der hohen Austausch-Wechselwirkung $J/k_B = o(10\text{K})$ liefert dies ein Indiz dafür, dass das Modell der Austausch-Verschmälerung (*exchange narrowing*) [1, 40, 45] auf die Systeme angewendet werden kann. Mit sinkender Temperatur tritt bei Annäherung an den Spinglas-Übergang eine zusätzliche Verbreiterung der Linie ein, die – analog zum Verhalten eines Antiferromagneten – empirisch durch

$$\Delta H \sim \frac{1}{(T - T_{\text{SG}})^\alpha} \quad (6)$$

beschrieben werden kann. T_{SG} bezeichnet hierbei die Übergangstemperatur in die Spinglas-Phase – in einem Antiferromagneten steht an dieser Stelle die Néel Temperatur T_N . α ist ein kritischer Exponent. Während dieser Verbreiterung erfolgt keine Verschiebung der Resonanzposition [51]. Der g -Wert 2.0 wird in allen Proben beobachtet.

2.3. MnS

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des binären MnS, in dem das Mn-Ion ebenfalls zweiwertig vorliegt und damit die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^5$ besitzt, dargelegt. Durch die einfache chemische Zusammensetzung eignet es sich gut als Ergänzung zu den Mischreihen, da hierbei keine Effekte auf Grund nicht perfekter Stöchiometrie auftreten können.

Von MnS existieren drei kristalline Modifikationen, die eine NaCl Struktur (α -MnS), Zinkblende Struktur (β -MnS) und Wurtzit Struktur (β -MnS) ausbilden. Die ersten beiden

bilden ein kubisch flächenzentriertes (FCC¹⁴) Gitter mit unterschiedlichen zwei-atomigen Basen. Die dritte Modifikation bildet ein hexagonales Gitter. Man kann alle Formen ableiten, indem man die Mn Ionen in eine der beiden dichtesten Kugelpackungen (FCC oder HCP¹⁵) packt und die Sulfid-Ionen entweder oktaedrisch (im Falle der NaCl Struktur) oder tetraedrisch (bei den anderen beiden Modifikationen) um die Mn Ionen anordnet.

Alle Formen sind sich bei hohen Temperaturen paramagnetisch und bilden Antiferromagnetismus unterhalb der Néel Temperatur aus. Dabei verhalten sich die beiden Formen von β -MnS sehr ähnlich und lassen sich anhand ihrer charakteristischen Temperaturen nur schwer unterscheiden, wohingegen die Abgrenzung zu α -MnS problemlos möglich ist. Darüber hinaus zeigen die β Modifikationen einen hohen Grad magnetischer Frustration ($\theta/T_N \approx 10$). Er entsteht dadurch, dass die antiferromagnetischen Kopplungen zu den jeweils nächsten Nachbarn in tetraedrischer Konfiguration der magnetischen Ionen widersprüchlich sind. Dadurch bildet sich eine langreichweitige Ordnung entweder gar nicht oder erst bei Temperaturen aus, die deutlich unter jenem Wert liegen, den der Curie-Weiss-Parameter vorgibt.

Eigenschaft	α -MnS	β -MnS	β -MnS
Kristallsystem	kubisch FCC	kubisch FCC	hexagonal
Gitterkonstante/n	5.212 Å	5.606 Å	3.987 Å, 6.438 Å
Anionenplätze	oktaedrisch	tetraedrisch	tetraedrisch
Isostrukturell zu	Steinsalz (NaCl)	Zinkblende (ZnS)	Wurtzit (ZnS)
Farbe	grün	orange-rosa	orange-rosa
Antiferromagnet	Typ-2	Typ-3	Typ-3
Néel Temperatur	154 K	100 K	80 K
Curie-Weiss-Temperatur	465 K	982 K	932 K
θ/T_N	3.0	9.82	11.7

Tab. 2.3: Charakteristika der verschiedenen Modifikationen von MnS [13, 14]. Die Angabe des Typs des Antiferromagnetismus bezieht sich auf die Beschreibungen in Kapitel 2.3.1. Das Verhältnis θ/T_N gibt die Stärke der magnetischen Frustration an.

Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die Charakteristika der drei Modifikationen. Ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften werden für alle drei Formen noch einzeln und detailliert vorgestellt. Zum besseren Verständnis der magnetischen

¹⁴ engl. *face centered cubic*: kubisch flächenzentriert

¹⁵ engl. *hexagonally close-packed*: hexagonal dichtest gepackt

Strukturen stellt der nachfolgende Abschnitt aber zunächst mögliche Spin-Anordnungen in Antiferromagneten der dichtest-gepackten Strukturen vor.

2.3.1. Typen des Antiferromagnetismus

Im Gegensatz zum Ferromagnetismus hängt die Spinordnung eines Antiferromagneten von der Gitterstruktur der Atome ab. Zusätzlich sind meist mehrere Anordnungen denkbar, die sich darin unterscheiden, wie nächste und übernächste Nachbarn gekoppelt sind, wie groß die magnetische Einheitszelle ist, etc.

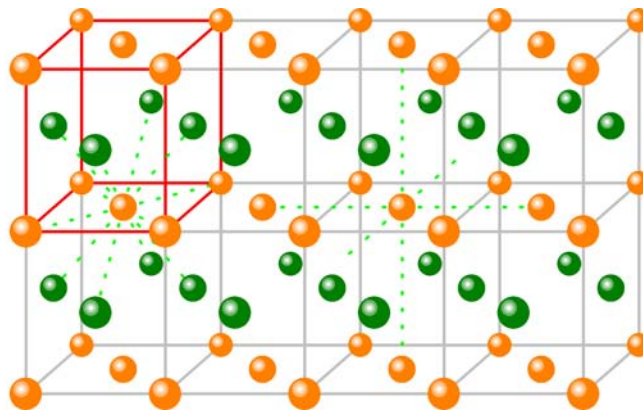


Abb. 2.5: Beim Typ-1 Antiferromagnet (Schicht-Antiferromagnet) bilden sich ferromagnetische Schichten, die zueinander antiferromagnetisch gekoppelt sind. Acht der nächsten Nachbarn sind dabei antiferromagnetisch gekoppelt; weitere vier, sowie die sechs übernächsten Nachbarn ferromagnetisch. Die magnetische Einheitszelle entspricht der chemischen.

Bei einem FCC Gitter gibt es dabei drei Möglichkeiten, die in den Abb. 2.5, 2.6 und 2.7 gezeigt sind.

Im ersten Fall ergibt sich ein Schicht-Antiferromagnet, d.h. ferromagnetisch geordnete Schichten sind antiferromagnetisch an eine Zwischenschicht gekoppelt. Die magnetische Einheitszelle entspricht hierbei der FCC Einheitszelle. Betrachtet man eine beliebige Atomposition, so besitzt diese vier nächste Nachbarn in derselben Ebene mit parallelem Spin, und jeweils vier weitere nächste Nachbarn in der darüber und darunter liegenden Schicht mit entgegen gesetztem Spin. Die übernächsten Nachbarn befinden sich immer in der übernächsten Schicht und besitzen daher alle dieselbe Spinrichtung wie das Referenzatom.

Modifiziert man diese Anordnung, indem die Schichten im Prinzip erhalten bleiben und nur die Spins der in den Schichten enthaltenen flächenzentrierten Atompositionen

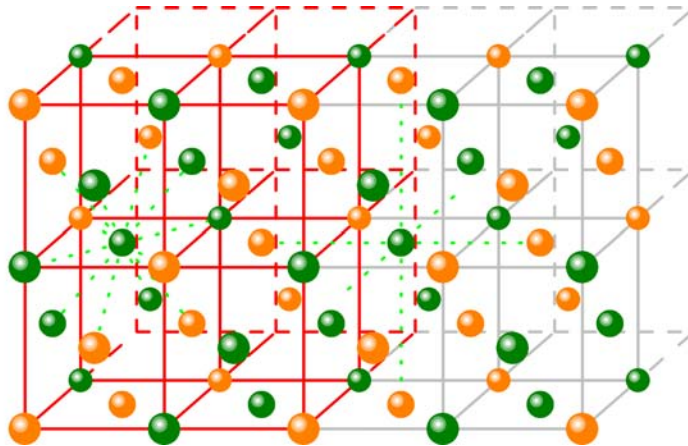


Abb. 2.6: Der Typ-2 Antiferromagnet entsteht, indem man alternierend orientierte Spins auf die Ecken des FCC Gitters setzt; gleiches gilt für die flächenzentrierten Positionen parallel zu den Achsen des Einheitswürfels. Seine nächsten Nachbarn sind je zur Hälfte ferro- und – wie auch alle übernächsten Nachbarn – antiferromagnetisch geordnet. Die magnetische Einheitszelle ist in jeder Raumrichtung doppelt so lang (insgesamt acht mal so groß) wie die chemische.

invertiert werden, so gelangt man zum Typ-3 Antiferromagnet. Die noch fehlenden (nicht in diesen Ebenen liegenden) Flächenmitten besitzen je zur Hälfte Spin up und Spin down, wobei gegenüber liegende Spins dieselbe Orientierung besitzen. Dadurch ergeben sich senkrecht zu den quasi-ferromagnetischen Schichten antiferromagnetische Ketten. Wie bei Typ-1 sind $2/3$ der nächsten Nachbarn antiferromagnetisch und $1/3$ ferromagnetisch gekoppelt. Die übernächsten Nachbarn sind genau umgekehrt, d.h. $1/3$ antiferromagnetisch und $2/3$ ferromagnetisch, angeordnet. Die magnetische Einheitszelle hat sich gegenüber dem Typ-1 verdoppelt.

Bilden sich entlang und parallel aller Würfelkanten antiferromagnetisch gekoppelte Ketten, so spricht man von einem Typ-2 Antiferromagnet. Er erfordert in jede Raumrichtung zwei Einheitslängen und besitzt daher eine Einheitszelle, die acht mal so groß ist wie die chemische Einheitszelle. Hierbei koppeln die nächsten Nachbarn je zur Hälfte antiferromagnetisch und ferromagnetisch. Übernächste Nachbarn, die sich jeweils in Richtungen befinden, die Parallel zu den Kanten des Einheitswürfels verlaufen, sind auf Grund der in alle Richtungen alternierenden Spinordnung allesamt antiferromagnetisch gebunden.

Die hexagonale Struktur ist dagegen nicht ganz so übersichtlich, weil sie streng betrachtet keinen Gittertyp darstellt. Man kann sich behelfen, indem man eine orthohexagonale Einheitszelle einführt. Dazu wird die hexagonale Zelle längs geteilt –

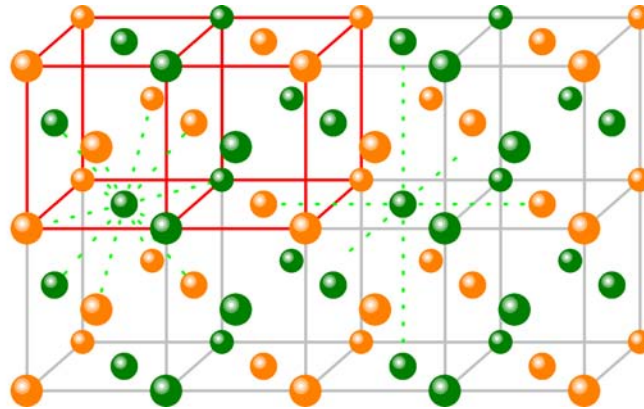


Abb. 2.7: Der Typ-3 Antiferromagnet basiert auf dem Typ-1. Er besitzt daher ferromagnetischen Schichten (senkrechte Würzelflächen), in dessen Flächenzentren jedoch ein antiferromagnetisch gekoppelter Spin sitzt. Die übrigen Flächenzentren weisen alternierende Spinanordnung auf, und zwar dergestalt, dass gegenüber liegende Seitenflächen dieselbe Spinorientierung besitzen. Damit ist die Ordnung der nächsten Nachbarn wie bei Typ-1, wohingegen sich von den übernächsten Nachbarn vier Spins parallel und zwei antiparallel verhalten. Die magnetische Einheitszelle beträgt das Doppelte der chemischen.

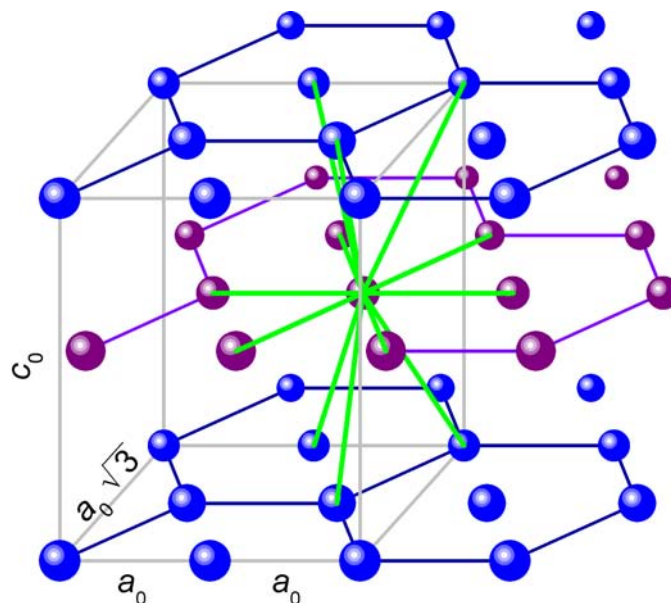


Abb. 2.8: Die HCP Struktur besitzt ebenso wie das FCC Gitter 12 nächste Nachbarn. Zur besseren Übersicht ist die versetzte Zwischenschicht anders farbig dargestellt. Der hell graue Rahmen markiert die orthorhombische Einheitszelle. In der idealen Packung ist $c_0 = 2a_0\sqrt{6}/3$.

eine Hälfte bildet dann zusammen mit der zweiten Hälfte der angrenzenden Zelle die Basis der orthohexagonalen Zelle. Ihre Höhe ist durch c_0 gegeben (Abb. 2.8). Wie das FCC Gitter besitzt auch die HCP Struktur zwölf nächste und sechs übernächste Nachbarn (letztere im Bild nicht dargestellt).

Eine antiferromagnetische Ordnung kann hier auf vier verschiedene Weisen realisiert werden (Abb. 2.9). Die ersten drei Typen sind analog zum FCC Gitter über die nächsten und übernächsten Nachbarn definiert, wobei der Typ-2 Antiferromagnet auf zwei unterschiedliche Arten angeordnet werden kann, die sich nur in der Größe der magnetischen Einheitszelle unterscheiden.

Daneben gibt es hier noch einen vierten Typ, der dieselbe Nächste-Nachbarn-Konfiguration wie Typ-2 besitzt, aber eine andere Anordnung der übernächsten Nachbarn aufweist: Bei ihm sind $1/3$ der übernächsten Nachbarn ferromagnetisch und $2/3$ antiferromagnetisch gekoppelt.

2.3.2. α -MnS (Steinsalz Struktur)

α -MnS kristallisiert in der kubischen Steinsalz Struktur. Dabei verteilen sich die Mn und S Ionen auf je ein FCC Untergitter. Die beiden Gitter sind gegeneinander um eine halbe Kantenlänge des Einheitswürfels verschoben (Abb. 2.10). Die Struktur kann auch als Gitter mit Basis beschrieben werden, indem eine Basis, bestehend aus einem Mn Atom auf $(0|0|0)$ und einem S Atom auf $(\frac{1}{2}|\frac{1}{2}|\frac{1}{2})$, auf einem FCC Gitter angeordnet wird.

2.3.3. β -MnS (Zinkblende Struktur)

Kubisches β -MnS kristallisiert in der Zinkblende Struktur, die nach dem gleichnamigen Mineral ZnS (Sphalerit¹⁶) benannt ist. Im Prinzip handelt es sich dabei um eine Diamantstruktur. Sie kann aus zwei FCC Gittern, die gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen versetzt sind, aufgebaut werden. Die Zn Atome sind dann auf dem einen FCC Gitter platziert, die S Atome auf dem anderen.

2.3.4. β -MnS (Wurtzit Struktur)

Für die vorliegenden Proben wurde versucht, reinphasiges hexagonales β -MnS zu synthetisieren. Es kristallisiert in einer hexagonalen Gitteranordnung, die isostrukturell zu Wurtzit¹⁷ ist.

¹⁶ griech. *sphaleros*: heimtückisch; Der Name rührt daher, dass es oft mit anderen Mineralen verwechselt wird.

¹⁷ Benannt nach dem französischen Chemiker Charles A. Wurtz (1817–1884).

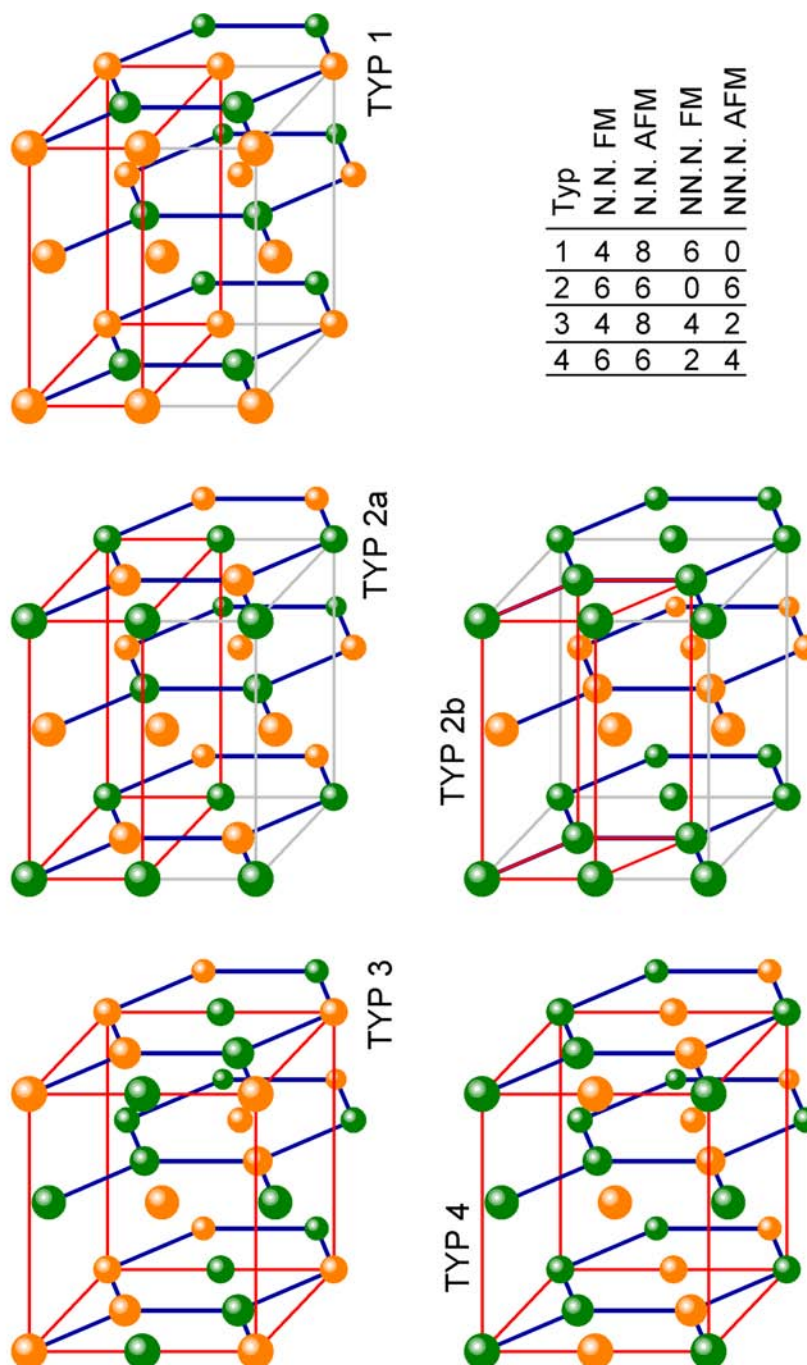


Abb. 2.9: Möglichkeiten der antiferromagnetischen Spin-Konfigurationen einer HCP Struktur. Für den Typ-2 gibt es zwei äquivalente Anordnungen, die sich nur in der Größe der magnetischen Einheitszelle (hervor gehoben) unterscheiden. Rechts oben: Anzahl der ferromagnetisch und antiferromagnetisch gekoppelten nächsten und übernächsten Nachbarn für die verschiedenen Typen.

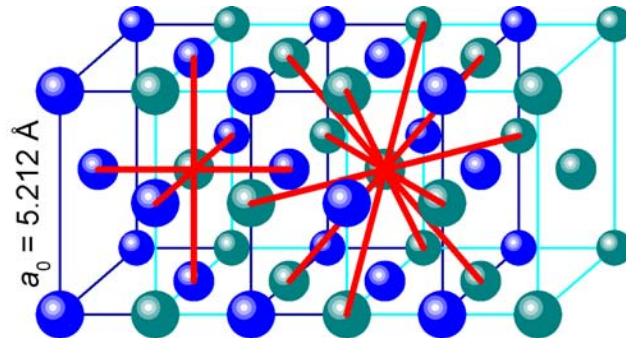


Abb. 2.10: α -MnS kristallisiert in der Steinsalz Struktur. Diese besteht aus zwei FCC Gittern (je eines mit Mn bzw. S Atomen besetzt), die gegeneinander um eine halbe Kantenlänge des FCC Einheitswürfels verschoben sind. Jedes Mn Atom besitzt sechs nächste Nachbarn in Form von S Atomen – und umgekehrt. Dagegen sind die zwölf übernächsten Nachbarn eines Atoms von der selben Atomsorte.

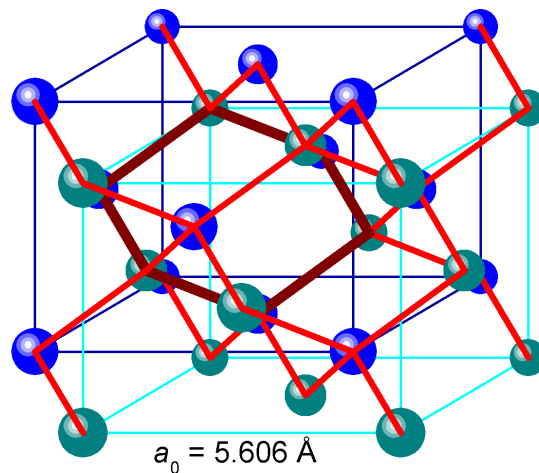


Abb. 2.11: Die Zinkblende Struktur besteht aus zwei zueinander um ein Viertel der Raumdiagonale versetzten FCC Gittern, von denen eins mit Mn Atomen und das andere mit S Atomen besetzt ist. Die dünnen Linien markieren die beiden FCC Einheitszellen. Jedes Mn Atom ist tetraedrisch von vier gleich weit entfernten S Atomen umgeben, und umgekehrt (dicke Linien). Hervor gehoben ist ein hexagonaler Ring des isostrukturellen Diamantgitters.

Atomsorte	Atompositionen/ a_0					z/a_0
Mn	(0 0)	(1 0)	(1 1)	(0 1)	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$	0
	$(\frac{1}{2} 0)$	$(1 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} 1)$	$(0 \frac{1}{2})$		$\frac{1}{2}$
	(0 0)	(1 0)	(1 1)	(0 1)	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$	1
S	$(\frac{1}{4} \frac{-1}{4})$	$(\frac{5}{4} \frac{-1}{4})$	$(\frac{5}{4} \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{4} \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4} \frac{1}{4})$	$\frac{-1}{4}$
	$(\frac{3}{4} \frac{-1}{4})$	$(\frac{5}{4} \frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4} \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{4} \frac{1}{4})$		$\frac{1}{4}$
	$(\frac{1}{4} \frac{-1}{4})$	$(\frac{5}{4} \frac{-1}{4})$	$(\frac{5}{4} \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{4} \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4} \frac{1}{4})$	$\frac{3}{4}$

Tab. 2.4: Atompositionen einer Einheitszelle der Zinkblende Struktur. Jede Atomsorte bildet für sich ein FCC Gitter. Die beiden Gitter sind um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben.

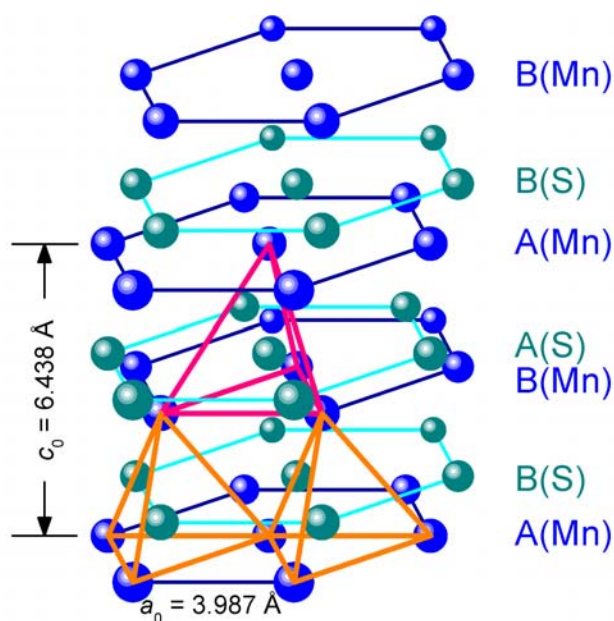


Abb. 2.12: β -MnS in der Wurtzit Struktur. Der Kristall besteht aus zwei ineinander geschachtelten HCP-Gittern (hexagonally close-packed), von denen jedes die Schichtfolge ABAB aufweist. Die beiden Atomsorten sind so gestapelt, dass sich die Mn Atome in der Mitte der Tetraeder befinden, die von den S Atomen aufgespannt werden – und umgekehrt.

In der Wurtzit Struktur bilden die Mn und S Atome für sich jeweils eine hexagonal dichteste Kugelpackung (HCP Struktur) und besitzen damit eine Schichtfolge ABAB. Verbindet man jeweils drei nächste Nachbarn einer Schichtebene miteinander, so liegt in der Mitte jedes zweiten dieser Dreiecke ein Atom aus der darüber liegenden Schicht. Auf diese Weise bilden je zwei benachbarte Schichten Tetraeder aus, deren Grundfläche die halbe Schicht füllen und die alle in die selbe Richtung gerichtet sind. Die zweite Atomsorte fügt sich so in die Struktur ein, dass ihre Atome in den Zentren der Tetraeder der ersten Atomsorte liegen. Damit ergibt sich $A_{Mn}B_S B_{Mn}A_S$ als elementare Schichtfolge der Struktur.

Schicht ▷	A_{Mn}	B_S	B_{Mn}	A_S
Position 1	$(0 0)$	$(0 \frac{1}{4}\sqrt{3})$	$(0 \frac{1}{4}\sqrt{3})$	$(0 0)$
Position 2	$(1 0)$	$(1 \frac{1}{4}\sqrt{3})$	$(1 \frac{1}{4}\sqrt{3})$	$(1 0)$
Position 3	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$	$(\frac{3}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(\frac{3}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$
Position 4	$(1 \sqrt{3})$	$(1 \frac{5}{4}\sqrt{3})$	$(1 \frac{5}{4}\sqrt{3})$	$(1 \sqrt{3})$
Position 5	$(0 \sqrt{3})$	$(0 \frac{5}{4}\sqrt{3})$	$(0 \frac{5}{4}\sqrt{3})$	$(0 \sqrt{3})$
Position 6	$(-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$	$(-\frac{1}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(-\frac{1}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$
Zentrum	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$	$(\frac{1}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(\frac{1}{2} \frac{3}{4}\sqrt{3})$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\sqrt{3})$
z/c_0	0	1/8	1/2	5/8

Tab. 2.5: Atompositionen einer Wurtzit Struktur in Einheiten von a_0 . Die vier Schichten wiederholen sich periodisch in der abgedruckten Reihenfolge. Der Ebenen-Abstand einer A- und B-Schicht derselben Atomsorte beträgt $c_0/2$, wobei für die ideale Packung $c_0 = 2a_0\sqrt{6}/3$ ist. Benachbarte A- und B-Schichten verschiedener Atomsorten sind voneinander $c_0/8$ entfernt; zwei benachbarte A-Schichten (oder benachbarte B-Schichten) verschiedener Atomsorten demzufolge $3c_0/8$.

3. Mesoporöse Silikate — Präparation und Charakterisierung

3.1. Einleitung

1992 entwickelte die amerikanische Firma *Mobil Oil* ein Verfahren zur Herstellung mesoporöser Materialien [39]. Nach ihr benannt, sind eine Klasse mesoporöser Silikate heute unter der Bezeichnung *Mobil's Composition of Matter*, kurz *MCM*, bekannt. Sie füllten die Lücke, die seinerzeit zwischen micro- und macroporösen Bereichen bestand und stellten nun poröse Strukturen mit Porengrößen zwischen einigen wenigen und einigen zehn Nanometern bereit. Schafft man es, diese Wirt-Strukturen mit einem Gast-Material zu füllen, so erlaubt dies interessante physikalische Untersuchungen, da die Poren gerade groß genug sind, um mehr als nur einige wenige isolierte Moleküle aufnehmen zu können, wie dies in den Microporen der Fall wäre. Andererseits ist MCM aber klein genug, um Quantisierungseffekte erwarten zu können.

Ein großer Vorteil von MCM ist seine Selbst-Organisation, d.h. es braucht — anders als etwa bei Foto-, Elektronenstrahl- oder EUV-Lithografie in der Halbleitertechnik — keinerlei technische Voraussetzungen, diese Strukturen "manuell" zusammen zu setzen. Damit ist das Herstellungsverfahren vergleichsweise einfach zu handhaben.

Ursprünglich wurde MCM unter Verwendung von Tetraalkyl-Ammonium-Halogeniden (TAAH) und Tetraethyl-Orthosilikat (TEOS) synthetisiert. Dabei war das TAAH dafür zuständig, die Struktur vorzugeben, während das TEOS der Spender des Silikats war, also das Material vorgab, aus dem die Struktur aufzubauen war. Dieses Herstellungsverfahren führte zu drei verschiedenen Typen mesoporöser Materialien, die hexagonale (MCM-41), kubische (MCM-48) und lamellare (MCM-50) Struktur aufweisen. Am Ende des Herstellungsprozesses steht eine (bei MCM-41 wabenförmige) regelmäßige SiO_2 -Struktur mit einer scharfen Verteilung des Porendurchmessers. Von den MCM Varianten wurde in dieser Arbeit ausschließlich mit MCM-41 gearbeitet, sodass nur noch hierauf Bezug genommen wird.

Inzwischen gibt es mehrere verschiedene Verfahren zur Synthese, mit denen sich nicht nur mesoporöse Pulver, sondern auch dünne Filme bis hin zu monolithischen Strukturen herstellen lassen. Durch Variation des Strukturgebers, wie sie etwa bei dem Verfahren SBA-15 vorgenommen wird, lassen sich die Porengrößen der Struktur in gewissen Grenzen

variieren. Der Einfachheit halber wird die neutrale Sammelbezeichnung *MCM* in dieser Arbeit durchgehend für alle Porensysteme – unabhängig von deren Herstellungsprozess – verwendet.

3.2. Probenpräparation

Die Proben für die vorliegende Arbeit wurden von Felix Brieler an der Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Fröba hergestellt.

Die Herstellung beruht heutzutage auf Tensiden, d.h. amphiphilen¹⁸ Molekülen, die im Verlauf der Synthese lyotrope¹⁹ Flüssigkristalle bilden können und die zu bildende Struktur vorgeben. Tenside besitzen eine hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kette und einen hydrophilen Kopf. Bringt man sie in Wasser, so richten sich die Tensid-Moleküle so aus, dass sich die Wasser abweisenden Teile mit anderen Molekülen zu so genannten Mizellen zusammen lagern. Bilden sich größere Einheiten und regelmäßige Strukturen, was je nach Tensid und dessen Konzentration möglich ist, so spricht man von Flüssigkristallen.

Als Tensid kommt z.B. CTAB²⁰ in Frage, dessen Flüssigkristall-Phasen bei Lösung in Wasser in Abb. 3.1 dargestellt sind. Sein Bromid-Kopf löst sich in Wasser vom Rest des Moleküls ab. Bietet man der wässrigen Lösung ein Silikat (hier SiO₂) an, so kann es an seiner Stelle in die sich bildende Struktur integriert werden.

Durch Variation der CTAB Konzentration lassen sich verschiedene Strukturen bilden, wobei über den gesamten Bereich eine Temperatur oberhalb von etwa 35 °C ... 40 °C erforderlich ist. So existieren bei niedriger CTAB Konzentration zunächst nur einige einzelne Tensid-Moleküle in Wasser, die sich dann bei Konzentrationen ab etwa 5 % zu Mizellen zusammen schließen. Weitere Erhöhung der Konzentration sorgt ab etwa 25 % für die Bildung von Flüssigkristallen, die zunächst eine hexagonale, später kubische und lamellare Strukturen ausbilden. Die Proben dieser Arbeit stammen aus dem hexagonalen Bereich, gingen also von einer Konzentration von etwa 30 % ... 60 % aus.

Durch Variation von Tensid, dessen Konzentration und der Temperatur lassen sich nun mesoporöse Gebilde herstellen, die Poren einstellbarer Größe zwischen 2 nm und 30 nm enthalten. Insbesondere bei den größeren Poren um 10 nm kamen dabei Triblock-Copolymere ("Pluronics") zum Einsatz, was erstmals in Santa Barbara geschah, sodass

¹⁸ sowohl hydrophil (Wasser anziehend, z.B. an einem Ende) als auch hydrophob (Wasser abweisend, z.B. am anderen Ende)

¹⁹ Ein Flüssigkristall wird als *lyotrop* bezeichnet, wenn seine Anordnungsmöglichkeiten darauf basieren, seine Konzentration innerhalb eines Lösungsmittels zu variieren.

²⁰ Cetyl-Trimetyl-Ammonium-Bromid; C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br; in Wasser gelöst: C₁₆H₃₃N(CH₃)₃⁺ + Br⁻

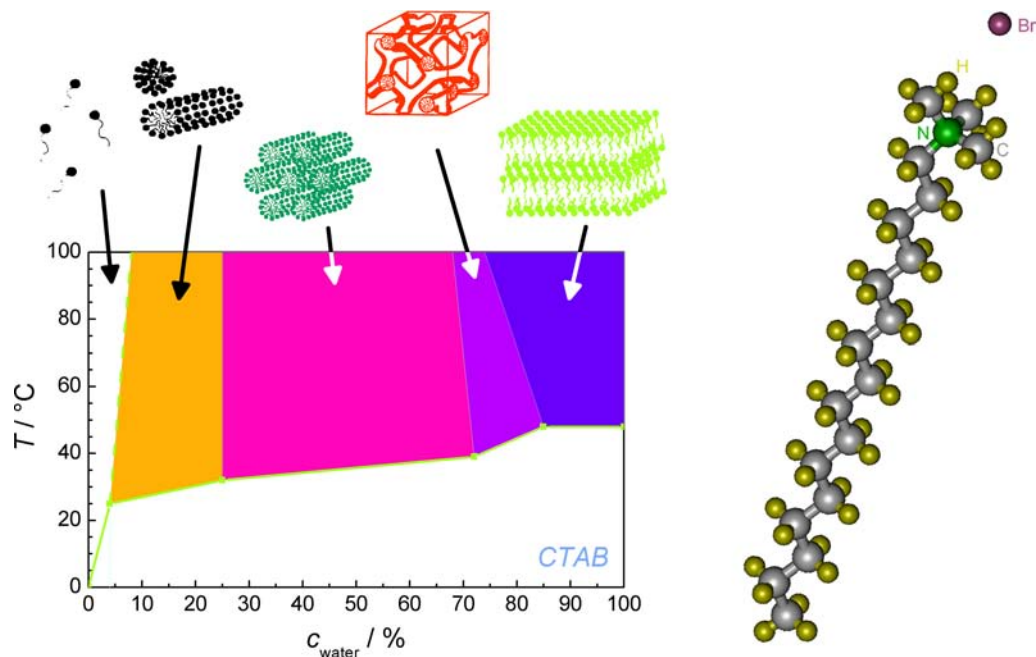


Abb. 3.1: Links: Phasendiagramm des Flüssigkristalls des Tensids CTAB, gelöst in Wasser, in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur. Bei niedriger Konzentration existieren nur einzelne gelöste Moleküle, die sich bei Erhöhung der Konzentration zunächst zu Mizellen, später zu Flüssigkristallen zusammen lagern. Rechts: Schematische Darstellung eines CTAB Moleküls.

deren mesoporöse Materialien als SBA-15 bezeichnet werden [73]. Die Feinabstimmung der Porengröße erfolgt dabei ausschließlich über die Temperatur.

Die noch dicht gepackten Kristalle müssen abschließend noch ihren porösen Charakter und eine gewisse Stabilität erhalten. Hierfür werden sie vom Wasser getrennt und einem Calciniierungs-Prozess unterzogen. Dabei verbrennen die organischen Kohlenwasserstoffe und lassen die gewünschten Hohlräume zurück, während das Silikat ein stabiles Gerüst der gebildeten Struktur formt. Alternativ lässt sich die Organik auch mit Lösungsmitteln extrahieren. Es bildet sich eine hochgradig geordnete Matrix aus mesoporösem SiO_2 , die regelmäßige, Draht-ähnliche Poren aufweist. Die hohe Qualität dieser porösen Strukturen lässt sich durch verschiedene Charakterisierungs-Verfahren nachweisen und wird in den anschließenden Abschnitten besprochen.

Die poröse Struktur bietet sich dafür an, darin Gast-Systeme einzulagern und chemische Anwendungen zu schaffen, was bereits mit einigen Metallen und Eisenoxid-Verbindungen verwirklicht wurde. Physikalisch betrachtet bieten sich Halbleiter an, da die hoch energetische Bandlücke des SiO_2 für eine elektronische Trennung zwischen den Kanälen sorgen kann. Gängige Halbleiter, wie CdS, CdSe oder SiGe, waren die ersten

Kandidaten für derartige Untersuchungen [29, 48, 61]. Damit sollte es auch möglich sein, semimagnetische Halbleiter gleicher Struktur in MCM einzulagern und die Auswirkungen der reduzierten Dimension auf das magnetische Verhalten zu studieren.

Die Einlagerung des semimagnetischen Halbleiters in die SiO_2 -Matrix erfolgt in wässriger Lösung von SiO_2 (in Form von MCM-41 oder SBA-15) und den Acetaten²¹ der späteren Kationen, also Cd- und Mn-Acetat für die $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ -Verbindung oder Zn- und Mn-Acetat für die $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ -Verbindung, jeweils in stöchiometrischer Menge. Dabei lagern sich die gelösten Cd-, Zn-, Mn- und Acetat-Ionen u.a. innerhalb der Poren an. Wird diese Mischung getrocknet und unter H_2S Atmosphäre getempert, so bilden die positiv zweiwertigen Ionen Cd und Mn bzw. Zn und Mn zusammen mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs den gewünschten magnetischen Halbleiter innerhalb des Porensystems. Eventuell zurück bleibende Acetat-Reste können einfach mit Wasser ausgewaschen werden. Um einen möglichst hohen Füllungsgrad zu erreichen, wird der Einlagerungsprozess mehrmals wiederholt; typischerweise sind die hergestellten Proben 3 x oder 4 x belegt worden.

Auf diese Weise wurden folgende Proben synthetisiert: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ mit Mn-Konzentrationen von 1 %, 5 %, 10 %, 20 % und 30 %, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ mit denselben Mn-Konzentrationen, sowie reines MnS als Gast-Verbindung. Bei letzterem wurde berücksichtigt, dass es in mehreren Modifikationen vorliegen kann; daher wurde bei der Synthese versucht, reinphasiges hexagonales β -MnS in die Poren einzulagern. Alle Proben lagen in Poren mit nominellen Durchmessern von 3 nm, 6 nm und 9 nm, z.T. auch mit 11 nm vor.

3.3. Probencharakterisierung

Die Charakterisierung muss zweistufig erfolgen:

1. Es ist zu zeigen, dass die SiO_2 -Matrix regelmäßig angeordnet ist, die Poren tatsächlich die geforderte Größe aufweisen, und deren Größenverteilung scharf genug ist, um sie von der nächst kleineren/größeren Porengröße klar abgrenzen zu können.
2. Man muss nachweisen, dass nach dem Einlagerungs-Vorgang tatsächlich der geplante magnetische Halbleiter in den Poren vorhanden ist, die richtige Stöchiometrie aufweist und die Einlagerung keine Schäden an der SiO_2 -Matrix hervor gerufen hat.

²¹ Salz der Essigsäure: XCH_3COO ; Acetat-Ion CH_3COO^- : Säure-Anion der Essigsäure; hier zur Synthese verwendet: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

3.3.1. Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM ist ein Bildgebungsverfahren, bei dem ein Elektronenstrahl auf eine Probe fokussiert wird und eine vergrößerte Abbildung auf einem Bildschirm oder Microfilm ermöglicht. Da die Auflösung bei der Fotografie von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängt, setzt sichtbares Licht eine Grenze von etwa 400 nm — feinere Details lassen sich hiermit nicht abbilden. Da Elektronen sowohl Teilchen- als auch Wellen-Charakter besitzen, lässt sich ein Elektronenstrahl ähnlich wie sichtbares Licht auch als Strahlung benutzen, allerdings mit signifikant kleinerer Wellenlänge.

Zur Bildgebung wird ein Elektronenstrahl eingesetzt, der — durch ein elektrisches Feld beschleunigt — auf die Probe gerichtet und fokussiert wird. Die Fokussierung wird durch elektrische und magnetische Felder erzielt. Er durchläuft die Probe, wechselwirkt dabei mit ihr auf Grund seiner elektrischen Ladung, und wird anschließend durch einen fotografischen Film oder Leuchtschirm detektiert.

Durch die geringe Materiewellenlänge

$$\lambda_e = \frac{1.266 \text{ nm}}{\sqrt{U/1 \text{ V}}} \quad (7)$$

der Elektronen, die von der durchlaufenen Spannung U in Volt abhängt, lassen sich noch Details im Nanometer-Bereich und darunter auflösen. Damit eignet sich TEM als einfache Methode zur Bildgebung in den Nanosystemen.

Die TEM-Aufnahmen der ungefüllten SiO₂-Strukturen zeigen sehr deutlich die hexagonale Anordnung der Poren. In Abb. 3.2d ist eine 6 nm Matrix mit eingelagertem Halbleiter abgebildet. Die Aufnahme zeigt einen Querschnitt durch das MCM entlang der Poren und lässt erkennen, dass einige einzelne Nanopartikel (dunkle Bereiche) enthalten sind, teilweise aber auch eine Draht-artige Füllung über längere Strecken erfolgt. Desweiteren lassen die TEM-Aufnahmen keine Partikel des magnetischen Halbleiters ausserhalb der Poren erkennen.

3.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Nur bei Bulk MnS wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen durchgeführt. Da diese Probe — genau wie alle MCM Proben — in Pulverform vorlag, sollte daraus die typische Korngröße bestimmt werden.

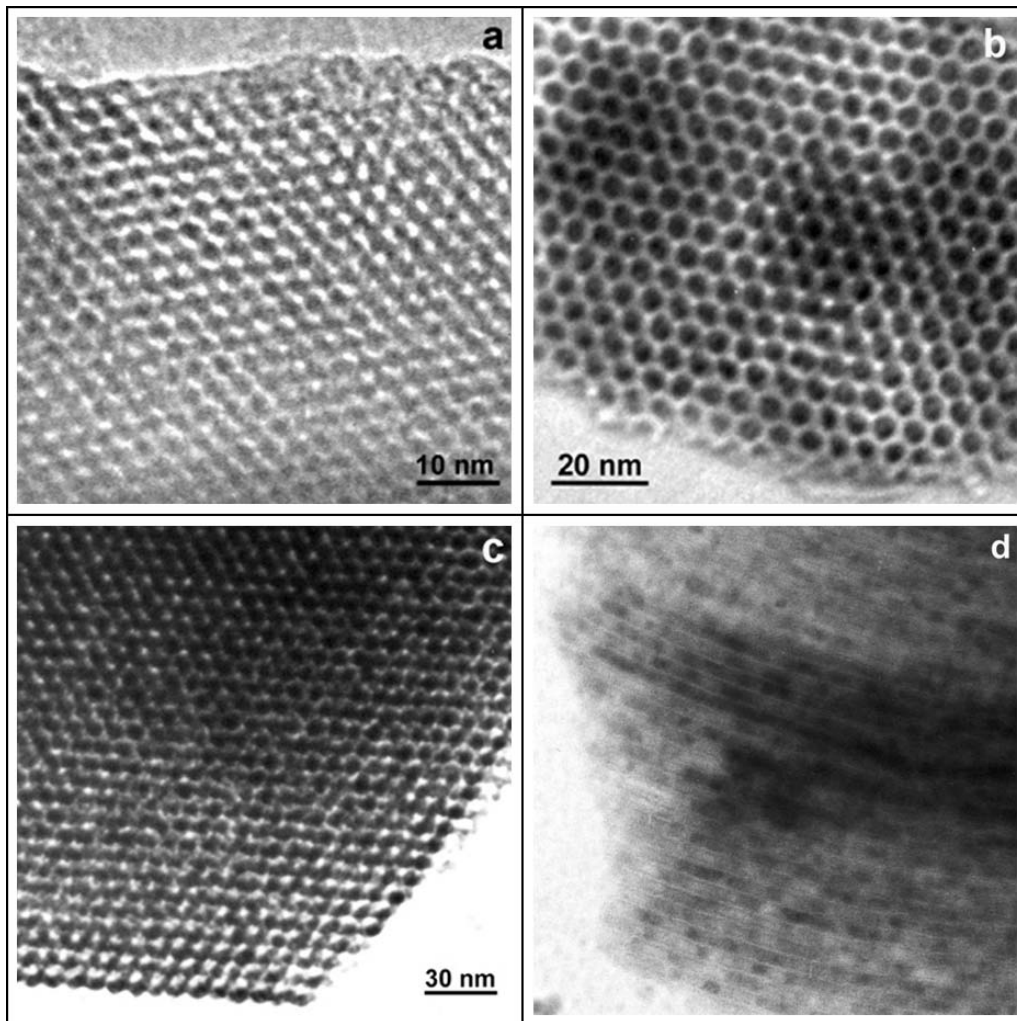


Abb. 3.2: TEM Aufnahmen von MCM-41 und SBA-15. a) ... c) Matrix mit Durchmessern von 3 nm, 6 nm bzw. 9 nm vor der Einlagerung des Halbleiters. d) 6 nm Matrix mit eingelagertem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (Querschnitt). Die dünnen weißen Linien sind die SiO_2 Wände. Die dunklen Bereiche sind mit dem magnetischen Halbleiter gefüllt.

Bei SEM wird ein von einer Elektronenquelle²² emittierter Elektronenstrahl in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 kV ... 30 kV beschleunigt und mit Magnetspulen auf einen Punkt der Probe fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf ein Objekt, so lässt sich aus seinen Wechselwirkungen mit der Probe ein Bild von deren Oberfläche erstellen. Die Intensität des an einem Punkt der Probenoberfläche detektierten Signals wird als Grauwert in der SEM Aufnahme dargestellt.

²² Hierfür wird beispielsweise eine Glühkathode aus Wolfram verwendet.

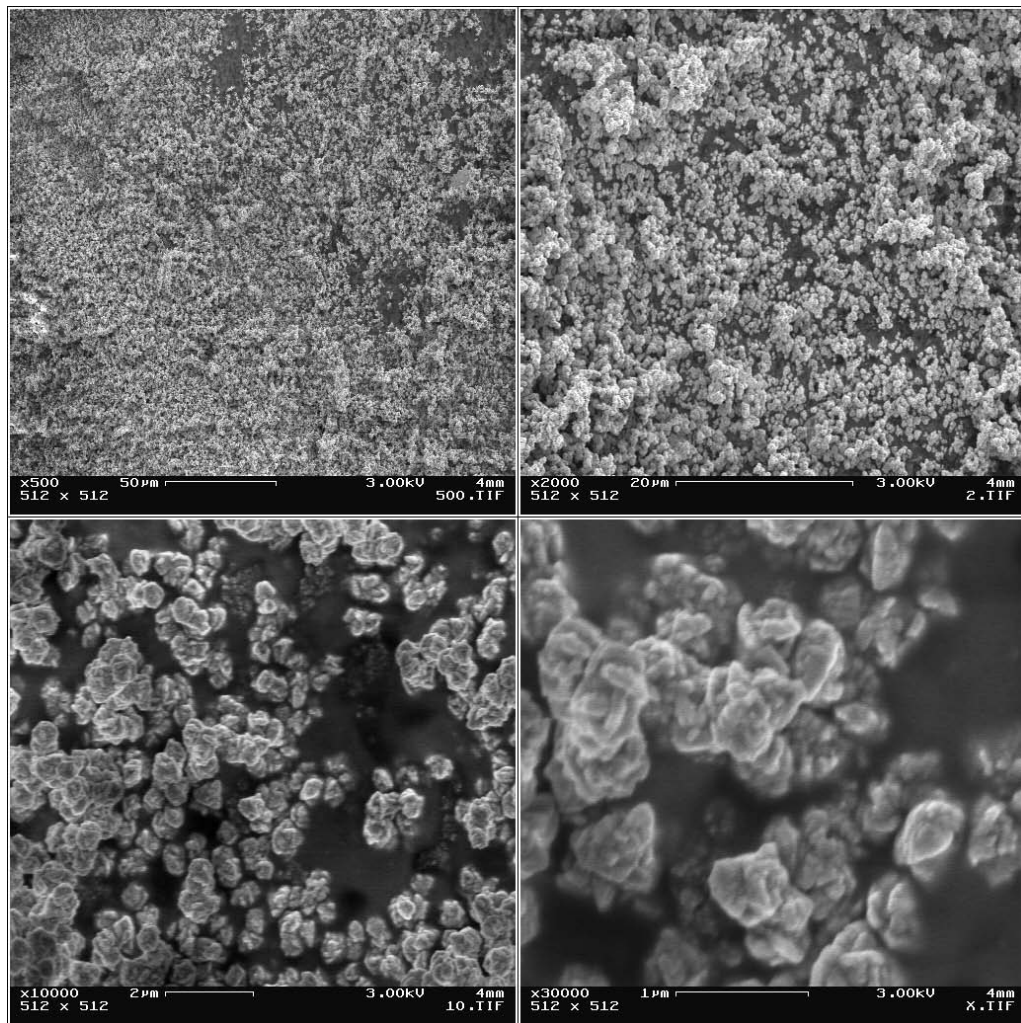


Abb. 3.3: SEM Aufnahmen von MnS (Bulk) in verschiedenen Vergrößerungsstufen. Die typische Partikelgröße des Pulvers liegt bei einigen hundert Nanometern bis wenigen Micrometern.

Die zwei gängigsten Detektionsverfahren basieren auf Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen. Im ersten Fall werden durch die auftreffenden Primärelektronen weitere Elektronen in der Probe angeregt, verlassen die Probe mit einer Energie von einigen Elektronenvolt und werden anschließend detektiert. Der Kontrast kommt hier dadurch zu Stande, dass in erhabenen Bereichen der Probenoberfläche mehr Sekundärelektronen austreten und solche Bereiche daher heller erscheinen. Gleichzeitig ist das Volumen, in dem Sekundärelektronen erzeugt werden, gering, was eine hohe Auflösung von wenigen Nanometern erlaubt.

Bei rückgestreuten Elektronen dagegen handelt es sich um von der Probe

reflektierte Primärelektronen. Sie weisen Energien im keV Bereich auf. Das Probenvolumen, das zu rückgestreuten Elektronen beiträgt, hängt unter anderem von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen ab. Bei 20kV liegt die Auflösungsschwelle bei etwa 1 μm . Dafür hängt die Intensität allerdings auch von der Ordnungszahl des Materials ab, weil schwerere Elemente für eine stärkere Rückstreuung sorgen.

Die Namensgebung der Rasterelektronenmikroskopie rührt daher, dass die Probenoberfläche mit dem geschilderten Verfahren – ähnlich wie bei einem Röhrenmonitor – zeilenweise abgetastet (*gerastert*) und ein Bild aufgebaut wird.

Die SEM Aufnahmen von MnS (Abb. 3.3) erfolgten mit Hilfe von Sekundärelektronen und wurden am Lehrstuhl Experimentalphysik II der Universität Augsburg durchgeführt. Sie lassen erkennen, dass die kleinste Größe eines Pulverkorns im Bereich einiger hundert Nanometer liegt. Typische Abmessungen liegen aber bei wenigen Micrometern. Eine gute Abschätzung für den Vergleich der Korndurchmesser zu den größten MCM Porendurchmessern, der bei MnS 11 nm beträgt, ist also durch etwa einen Faktor 100 gegeben.

3.3.3. Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturbestimmung wurde Pulver-Röntgendiffraktometrie sowohl an leerem MCM als auch nach den verschiedenen Belegungsschritten durchgeführt. Exemplarische Röntgenspektren sind in Abb. 3.4 dargestellt.

Die Analyse der Röntgenspektren weist die Proben der Raumgruppe *p6m* zu und bestätigt damit deren hexagonale Symmetrie. Desweiteren lassen sich prinzipiell Informationen über die Gitterparameter des Kristalls und den *d*-Ebenen-Abstand der Überstruktur gewinnen. Dieser Abstand setzt sich aus der Summe von Porendurchmesser und Wandstärke zusammen und erlaubt daher nur eine obere Abschätzung der Porengröße.

Es fällt auf, dass die mesoporösen Proben mit 6 nm und 9 nm sehr ähnliche Spektren und *d*-Ebenen-Abstände aufweisen. Dieser Effekt kommt durch unterschiedliche Wanddicken der Proben zu Stande: Während MCM mit einem Durchmesser von 9 nm lediglich eine Wandstärke von ca. 2.5 nm aufweist, liegt sie bei den 6 nm Poren bei etwa 5.6 nm.

Die Ermittlung der tatsächlichen Probengröße erfolgt per N₂ Physisorption (vgl.

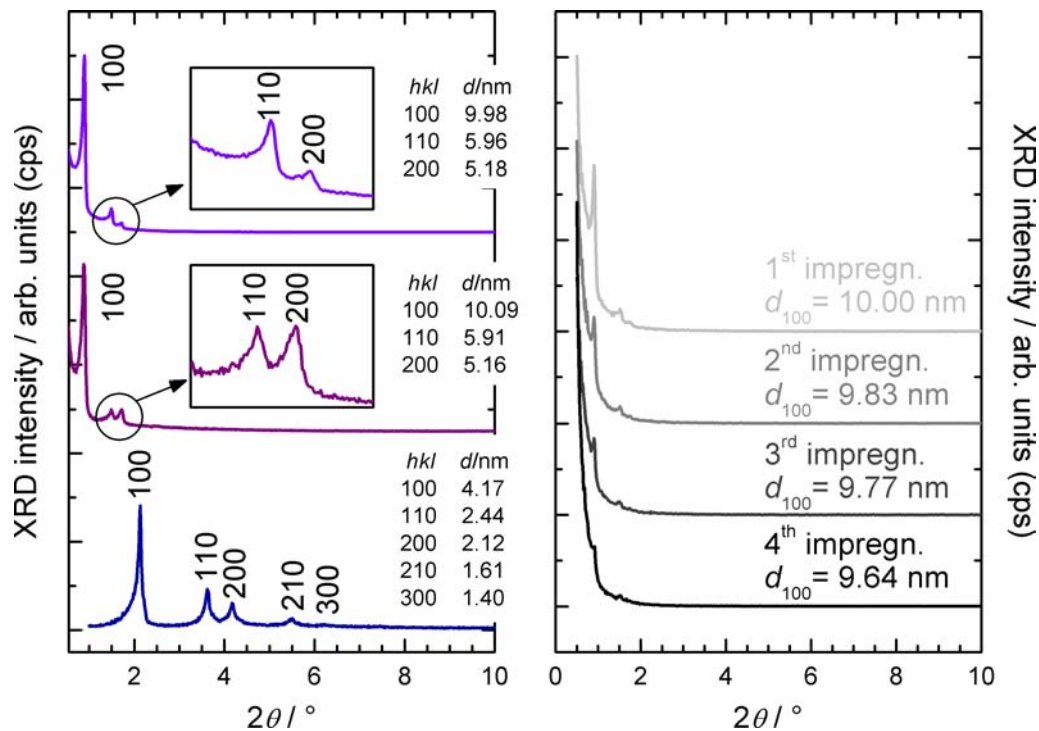


Abb. 3.4: Links: Pulver-XRD (Röntgendiffraktometrie) Spektren von MCM verschiedener Porengrößen. V.o.n.u.: 9 nm, 6 nm und 3 nm. Die Ähnlichkeit der d -Ebenen Abstände in den 9 nm und 6 nm Poren rührt von unterschiedlichen Wandstärken her. Rechts: Änderung der Röntgenspektren nach mehreren Belegungen mit dem DMS.

Abschnitt 3.3.4.). In Verbindung mit dem d -Ebenen-Abstand lassen sich damit die genauen Wandstärken bestimmen.

Mit der Einlagerung des DMS erfolgt eine leichte Verschiebung hin zu kleineren d -Abständen, und es reduziert sich die Intensität der Röntgen-Reflexe. Die Intensität der Reflexe resultiert aus dem Unterschied der Streufähigkeit von leerer Pore und SiO_2 -Wand. Mit der Einlagerung des DMS erhöht sich die Streufähigkeit in den Poren, führt aber auf Grund von Phasen-Auslöschungen zwischen Wand und Gast-Verbindung zu einer effektiven Verringerung der Röntgen-Intensität [7, 18, 25].

Oberhalb von $2\theta = 20^\circ$ zeigen sich keine Peaks des DMS in Bulk Form in den Spektren. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bildung des DMS vorzugsweise innerhalb der Poren stattgefunden hat und kein Bulk Material gebildet wurde.

3.3.4. N_2 Physisorption

Physisorption gehört zur Kategorie der Adsorption. Hierbei wird einer Oberfläche ein Gas oder eine Flüssigkeit angeboten, dessen bzw. deren Moleküle sich an der Oberfläche anlagern können. Im Gegensatz zur Chemisorption, bei der kovalente Bindungen ausgebildet werden, sind die Moleküle bei der Physisorption nur lose an die Oberfläche gebunden, z.B. durch Van-der-Waals-Kräfte. Die Adsorptionsenthalpie liegt hierbei in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie (typischerweise ca. 20 kJ/mol) und ist damit nicht stark genug, um Bindungen aufzubrechen. Alle beteiligten Moleküle bleiben daher intakt; der Prozess ist vollständig reversibel, d.h. das adsorbierte Gas (die adsorbierte Flüssigkeit) kann von der Oberfläche auch wieder desorbiert werden [64, 66].

Für die vorliegenden Proben wurde das adsorbierte N_2 -Volumen in Abhängigkeit des relativen Drucks gemessen. Zur Anwendung kam gasförmiger Stickstoff, der über die Proben geleitet wird. Da sich die Proben in einem Glasröhrchen in flüssigem Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K befinden, kann gasförmiger Stickstoff in den Poren kondensieren. Das Ergebnis der Messungen ist in den Abb. 3.5 und 3.7 dargestellt.

3.3.4.1. Poröses MCM-41 und SBA-15

Vor der Einlagerung der magnetischen Halbleiter sind die beobachteten Adsorptions-Isothermen der Poren mit Durchmessern von 6 nm und größer vom Typ IVa (IUPAC-Klassifizierung). Sie bilden vor Erreichen der Kondensation ein Plateau aus und zeigen eine schmale Hysterese mit fast vertikal und parallel verlaufendem Adsorptions- und Desorptionszweig. Dies deutet bereits auf Zylinderporen mit Durchmessern von mehr als 3 nm hin [4].

Die Adsorptions-Isothermen in 3 nm MCM weisen Typ IVc auf. Hierbei kann bei der Desorption das Adsorbat²³ bei Erreichen von p/p_0 der Füllung gasförmig entweichen – es erfolgt keine Hysterese. Die Position des Anstiegs ist ein Maß für den Porendurchmesser. Für diesen Effekt liegt der Grenzdruck bei Stickstoff bei $p/p_0 \approx 0.42$, was einem Porendurchmesser von 3.5 nm entspricht [4].

Um quantitative Aussagen über die Verteilung der Porengrößen treffen zu können, wurden mit Hilfe der BJH-Methode [2] Volumen, Oberfläche und Radius der zylinderförmigen Poren bestimmt (Abb. 3.6). Streng betrachtet funktioniert die BJH-Formel nicht für Porendurchmesser von weniger als 4 nm, da sie solche um etwa

²³ an der Oberfläche angelagertes (adsorbiertes) Teilchen

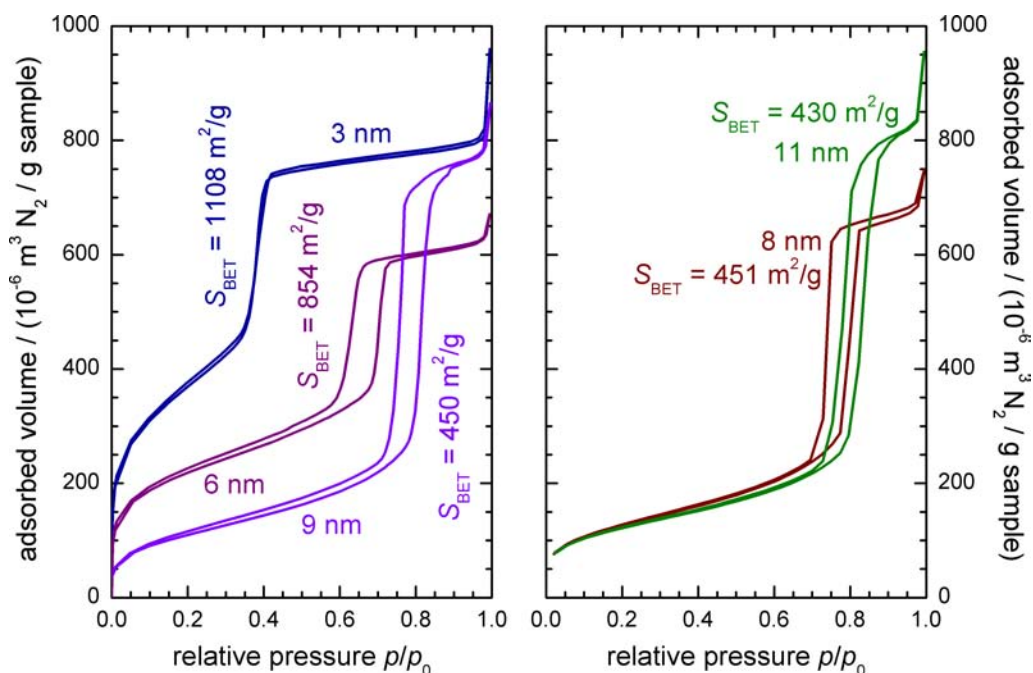


Abb. 3.5: N₂-Adsorptions-Isothermen und spezifische Oberflächen von porösem MCM bei verschiedenen Porengrößen. Links: Porengrößen 3 nm, 6 nm und 9 nm. Rechts: Die Porengrößen 8 nm und 11 nm kamen nur für das System MnS zum Einsatz.

1 nm unterschätzen kann. Obwohl mit der NLDFT-Methode²⁴ eine neue Theorie zur genaueren Bestimmung solcher Porendurchmesser existiert, wurde hier darauf verzichtet, da NLDFT nur bei reinen Porensystemen arbeitet, nicht jedoch bei Wirt-Gast-Systemen wie den vorliegenden. Zudem bleiben die Ergebnisse durch den Verzicht auf zwei verschiedene Auswerte-Methoden direkt miteinander vergleichbar.

Die Durchmesser der Poren ermitteln sich zu $3.07\text{ nm} \pm 0.2\text{ nm}$, $5.8\text{ nm} \pm 0.5\text{ nm}$, sowie $9.1\text{ nm} \pm 0.7\text{ nm}$. Die Schärfe der Verteilung nimmt zu den größeren Durchmessern hin ab, was im zu Grunde liegenden Herstellungsverfahren begründet ist. So liegt die Halbwertsbreite (FWHM²⁵) der drei Porengrößen bei etwa 0.3 nm, 0.7 nm bzw. 1.0 nm. Wie Abb. 3.6 zeigt, lassen sich die einzelnen Proben hinsichtlich ihres Durchmessers dennoch klar gegeneinander abgrenzen und weisen in engen Grenzen die geforderten Größen auf.

Die BET Formel [10] stellt einen Zusammenhang zwischen der Adsorptions-Isotherme und der spezifischen Oberfläche der Poren her. Die damit

²⁴ non-local density functional theory

²⁵ full width half maximum; volle Breite, gemessen bei halber Peakhöhe

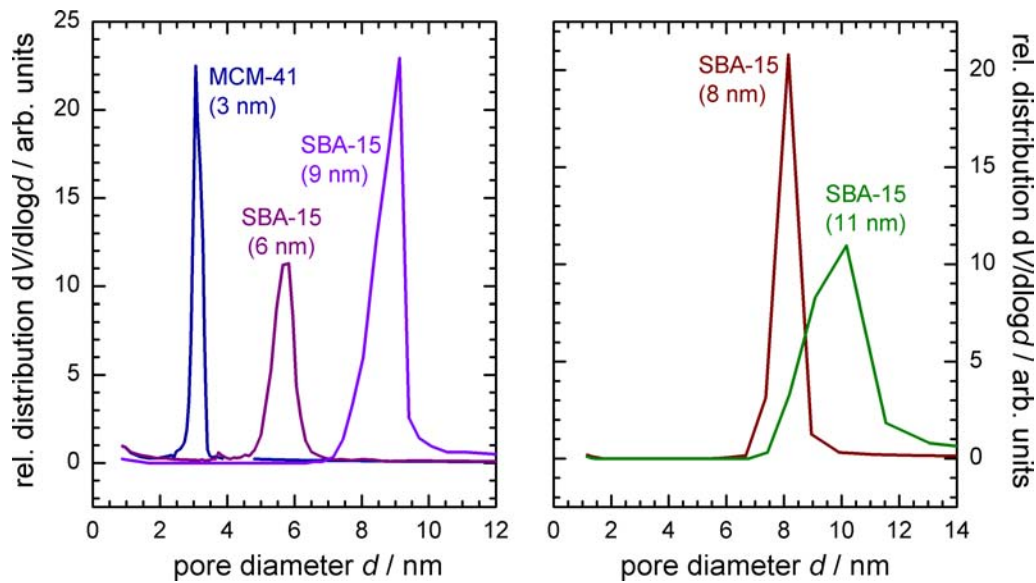


Abb. 3.6: Verteilung der Porengrößen in MCM, bestimmt aus den Adsorptions-Isothermen in Abb. 3.5 unter Verwendung der BJH-Methode.

errechneten BET-Oberflächen werden mit zunehmendem Porendurchmesser kleiner: Sie fallen von $1108 \text{ m}^2/\text{g}$ in den 3 nm Poren auf $450 \text{ m}^2/\text{g}$ in den 9 nm Poren.

3.3.4.2. Eingelagerter Halbleiter

Füllt man nun die SiO_2 -Matrix mit dem Halbleiter und führt nach jedem Einlagerungsschritt Physisorptions-Messungen durch, so lassen sich daraus Aussagen über den Einlagerungsprozess treffen. Die zugehörigen Messungen zeigt Abb. 3.7.

Durch die Einlagerung ändert sich der Typ der Isothermen von IVa nach IVb, d.h. der Anstieg des Adsorptionsasts erfolgt langsamer bei insgesamt breiterer Hysterese. Die Desorption verläuft wie bei Typ IVa. Das Auftreten des IVb-Typs deutet auf ein uneinheitliches Porensystem hin [4], was jedoch in gutem Einklang mit dem Einlagerungsprozess steht: Durch die Einlagerung des Halbleiters wird die gute Ordnung der SiO_2 -Matrix gestört. So lagern sich etwa an einigen Stellen DMS-Partikel an den Wänden an, füllen den Hohlraum jedoch nicht ganz auf, während an einer anderen Stelle der selbe Kanal komplett gefüllt oder vollständig leer bleibt.

Mit der Einlagerung nehmen auch die BET Oberfläche und die Menge adsorbierten Stickstoffs graduell ab. Das Porenvolumen, berechnet bei $p/p_0 = 0.9$, sinkt dabei von $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ im ungefüllten Zustand auf $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ nach dem dritten Einlagerungsschritt. Dies ist ein Indiz für einen Füllungsgrad von bis zu 70%.

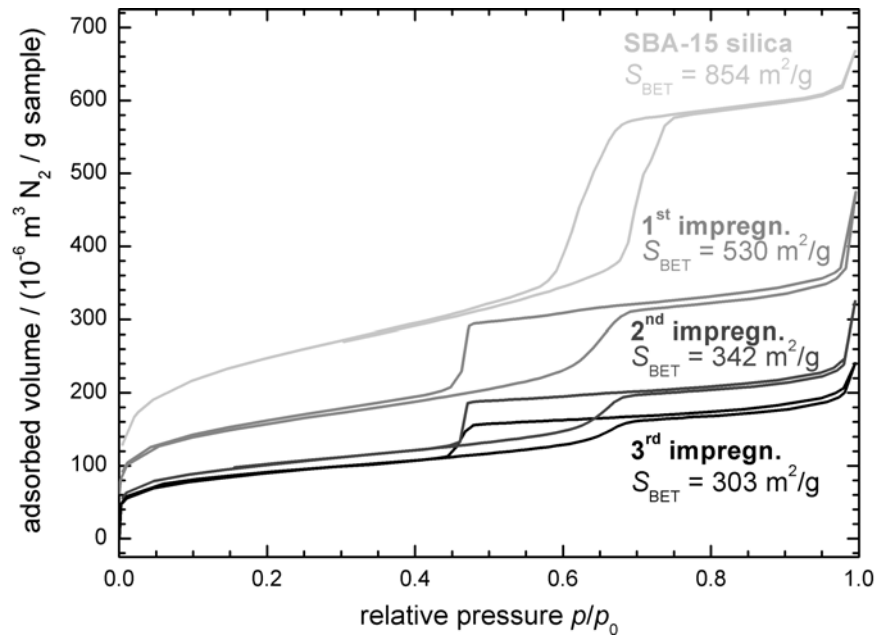


Abb. 3.7: N_2 -Adsorptions-Isothermen in MCM mit einem Porendurchmesser von 6 nm nach mehreren Einlagerungsschritten.

3.3.5. Bestimmung des Volumen-Verhältnisses zwischen Wand und Poren

Um die Volumina der Wände und Poren abschätzen zu können, werden die eigentlich hexagonalen Poren zunächst als kreisrund angenommen (Abb. 3.8). Ihr Durchmesser sei $2r$. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Poren entspricht der Wandstärke d .

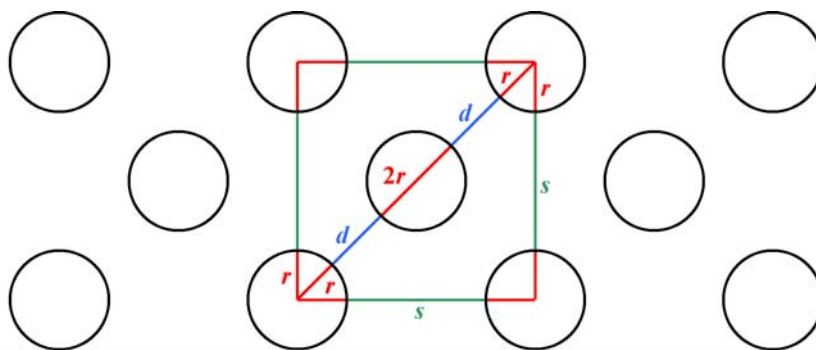


Abb. 3.8: Vereinfachte Darstellung der Poren. Die Wandstärke d ist die kürzeste Trennung zweier Poren; der nächst größere Abstand beträgt $s = d\sqrt{2} + r(2\sqrt{2} - 2)$.

Dann ist zunächst leicht zu verifizieren, dass der nächst längere Abstand zwischen

zwei Poren

$$s = (2r + d) \cdot \sqrt{2} - 2r = d\sqrt{2} + r(2\sqrt{2} - 2) \approx 1.41d + 0.83r \quad (8)$$

beträgt. Eine Elementarzelle (in Abb. 3.8 als Quadrat dargestellt), die zwei Poren enthält, weist damit eine gesamte Fläche von

$$A_{\text{cell}} = (s + 2r)^2 = 2(d + 2r)^2 \quad (9)$$

auf, wovon auf die beiden Poren zusammen eine Fläche von

$$A_{\text{pores}} = 2\pi r^2 \quad (10)$$

entfällt. Da diese Darstellung als Querschnitt durch eine beliebig lang ausgedehnte Struktur angesehen werden kann, entsprechen die Verhältnisse der Flächen auch denen der Volumina. Somit spiegelt

$$\frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{total}}} = \frac{A_{\text{pores}}}{A_{\text{cell}}} = \frac{\pi r^2}{(d + 2r)^2} \quad (11)$$

den Anteil von Poren an der Gesamtstruktur wider. Tabelle 3.1 fasst die Daten für die verschiedenen Porengrößen zusammen.

Porengröße $2r$	Wandstärke d	poröser Anteil	Poren/Wand
3 nm	1.5 nm	34.9 %	0.536
6 nm	5.6 nm	21.0 %	0.266
9 nm	2.5 nm	48.1 %	0.927
11 nm	1.5 nm	60.8 %	1.552

Tab. 3.1: Typische Wandstärken und ihre relativen Anteile an der Gesamtstruktur.
Letzte Spalte: Verhältnis von Porenvolumen zu Wandvolumen.

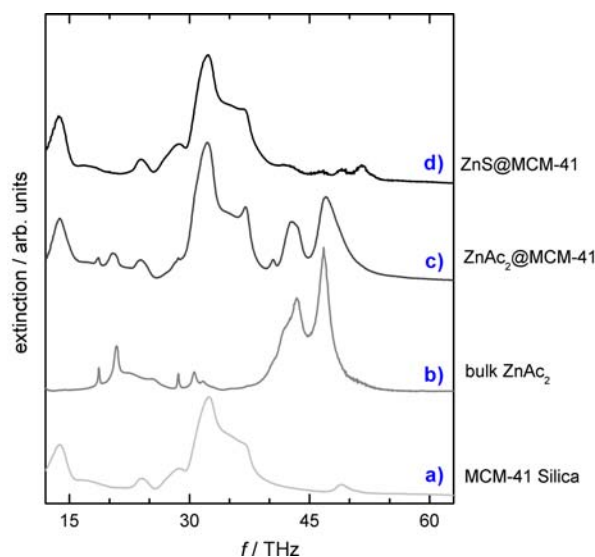


Abb. 3.9: Infrarot-Spektren, aufgenommen während der verschiedenen Einlagerungsschritte von ZnS. a) Leeres MCM. b) Bulk ZnAc_2 , eine der Ausgangssubstanzen für den Einlagerungsprozess. c) Eingelagertes ZnAc_2 . Das Spektrum enthält sowohl die Anteile des MCM als auch die des ZnAc_2 . d) Nach der Behandlung mit H_2S sind die Acetat-Linien fast vollständig verschwunden.

3.3.6. Raman- und FIR-Spektroskopie

Die Einlagerung des magnetischen Halbleiters unter Verwendung von Acetaten bringt das Problem mit sich, dass bei nicht vollständiger Umwandlung Acetat-Reste in den Poren zurück bleiben können. Um qualitative Aussagen hierüber treffen zu können, wurden stichprobenartig Infrarot-Spektren während der verschiedenen Präparations-Schritte aufgenommen (Abb. 3.9), da sich das Vorhandensein von Acetaten dort in Form zusätzlicher Linien sofort zeigt.

Es ist erkennbar, dass das Spektrum des in MCM eingelagerten Acetats fast die Summe der Einzelbestandteile wiedergibt (Abb. 3.9c). Nach der thermischen Behandlung mit Schwefelwasserstoff H_2S sind die Acetat-spezifischen Bestandteile des Spektrums verschwunden; das Spektrum ähnelt wieder dem von calciniertem MCM Siliziumdioxid. Dies lässt auf eine gute Umwandlung in den gewünschten magnetischen Halbleiter schließen.

Umgekehrt lassen sich aus Raman-Spektroskopie-Messungen Rückschlüsse auf das Vorhandensein des magnetischen Halbleiters ziehen.

Abb. 3.10 zeigt Raman-Spektren im Bereich des longitudinal-optischen Phonons von

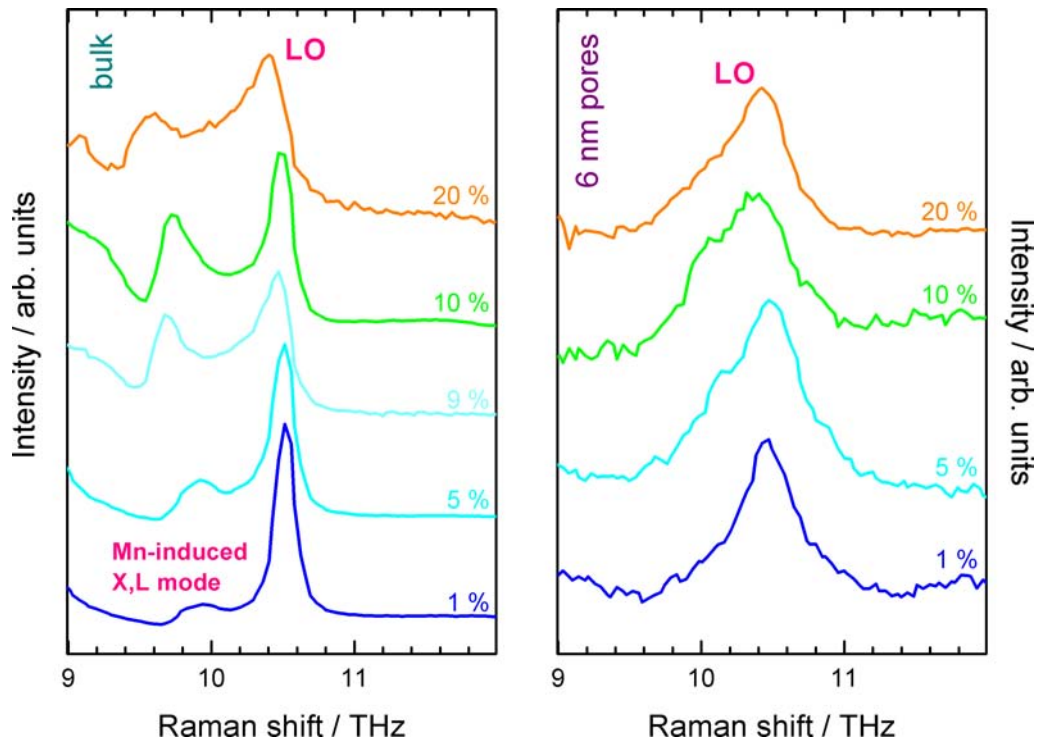


Abb. 3.10: Raman-Spektroskopie an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, jeweils im Bereich des longitudinal-optischen (LO) Phonons bei Raumtemperatur und einer Anregungsenergie von 3.4 eV. Links: Bulk. Rechts: Eingelagert in 6 nm Poren.

Bulk $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und in 6 nm Poren eingelagertem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Der Peak bei 10.5 THz stammt von der LO Phonon Mode im Zentrum der Brillouin-Zone. Diese Mode wandelt sich beim Übergang von ZnS zu MnS kontinuierlich um. Die schwache Abhängigkeit von der Mn-Konzentration liegt einzig daran, dass die LO Phonon Frequenzen von ZnS und MnS leicht voneinander abweichen.

In Bulk $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ zeigt sich daneben mit zunehmender Mn-Dotierung eine weitere Mode bei etwa 9.8 THz. Diese stammt von den Rändern der Brillouin-Zone mit hoher Zustandsdichte und wird durch die Mn-Dotierung aktiviert, weil dadurch die Translations-Symmetrie gestört wird [8].

Die mesoporösen Proben zeigen vergleichbare Spektren wie die Bulk Proben. Im Gegensatz zu letzteren ist das LO-Phonon-Spektrum in MCM allerdings stark verbreitert und zeigt ferner keinerlei zusätzliche Moden wie in den Bulk Systemen. Beide Effekte gehen auf die Dimensionsreduzierung zurück: In immer kleiner werdenden Poren kann sich eine Gitterperiodizität immer schlechter und schließlich überhaupt nicht mehr ausbilden, sodass keine definierte Brillouin-Zone mehr existiert. Dadurch können auch die Mn-induzierten X,L-Moden nicht mehr beobachtet werden.

3.3.7. Optische Messungen

3.3.7.1. Messmethode

Photolumineszenz- (*photoluminescence*, PL) und *Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie* (*photoluminescence excitation*, PLE) sind weit verbreitete experimentelle Methoden bei der Untersuchung von Halbleitern.

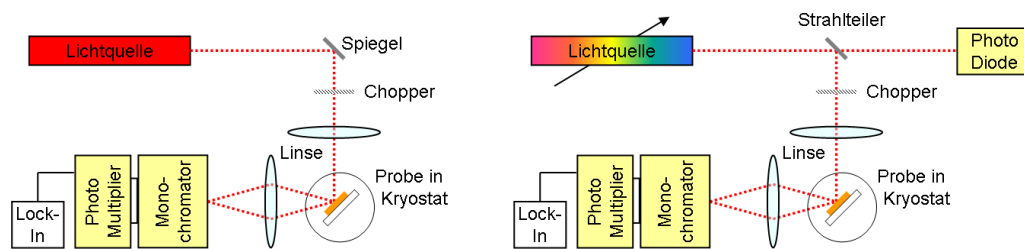


Abb. 3.11: Experimenteller Aufbau optischer Messungen. Links: Photolumineszenz (PL). Ein Lichtstrahl konstanter Frequenz wird auf die Probe gerichtet und führt zu Anregungen bestimmter Energieniveaus. Die Detektion der resultierenden Lichtemission der Probe erfolgt in Abhängigkeit der Frequenz. Rechts: Photolumineszenz-Anregung (PLE). Hierbei bleibt die Detektor-Frequenz fest eingestellt auf einer Frequenz, bei der die Probe Licht emittiert, während eine durchstimmbare Lichtquelle die Anregung der Probe mit Licht verschiedener Energien ermöglicht.

Die beiden Messmethoden sind sich vom Prinzip her ähnlich: Mittels eines Lasers wird monochromatisches Licht auf eine Probe eingestrahlt. Ist seine Energie größer oder gleich der Bandlücke E_g , so werden Photonen von der Probe absorbiert. Die aufgenommene Energie kann Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband befördern; es entstehen Elektron-Loch-Paare. Ein eventueller Energie-Überschuss $hf - E_g$ führt dazu, dass das Elektron nicht an die Bandkante, sondern darüber angehoben wird, d.h. zusätzliche kinetische Energie erhält. Verschiedene Wechselwirkungen führen dazu, dass dieser Energie-Überschuss rasch (~ 10 psec) wieder abgebaut wird und sich die Elektronen anschließend an der Bandkante befinden (Thermalisierung). Von dort kann eine Rekombination des Elektrons mit einem Loch erfolgen, wobei die der Bandlücke entsprechende Energie in Form von Photonen wieder frei (Lichtemission) und vom Detektor erfasst wird.

Bei PL bleibt die Anregungsfrequenz constant. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein He-Cd-Laser verwendet, der Licht mit einer Wellenlänge von 325 nm (entspricht 3.81 eV) erzeugt. Die Spektren werden als PL-Intensität in Abhängigkeit der Detektionswellenlänge aufgenommen.

Im Gegensatz dazu wird bei PLE eine feste Detektionswellenlänge gewählt. Eine durchstimmbare Lichtquelle erzeugt Anregungen verschiedener Energien. PLE nutzt den Effekt, dass Rekombination nicht instantan statt findet. Solange Elektron und Loch nicht rekombinieren, können sich die Elektronen frei an der Bandkante bewegen und in Bereiche kleinerer Bandlücke gelangen. In diesem Fall thermalisieren sie dort erneut und rekombinieren schließlich unter Aussendung von Photonen niedrigerer Energie. Stellt man den Detektor auf diese Wellenlänge ein und variiert die Anregungsenergie, so lassen sich die Prozesse ermitteln, die diesen Übergang speisen.

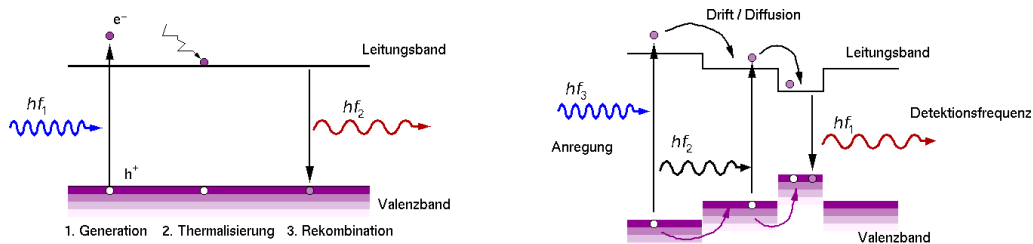


Abb. 3.12: Schematische Abläufe der Prozesse bei PL und PLE. Links: Durch optische Anregung bildet sich ein Elektron-Loch-Paar. Überschüssige Energie wird abgegeben, bis schließlich eine Rekombination des Elektrons an der Bandkante mit einem Loch erfolgt, wobei Lichtenergie frei wird. Rechts: Prinzip der PLE. Die Detektionsenergie entspricht dem energetisch kleinsten Bandübergang. Werden höhere Übergänge durch geeignete Anregung gespeist, können Elektronen entlang der Bandkante zu einem Energieminimum wandern, an dem schließlich Lichtenergie frei gesetzt und detektiert wird. (Aus: [63])

Die Untersuchung angeregter Zustände in einem Quantentopf kann ebenfalls mittels PLE erfolgen. Hierbei wird als Detektionswellenlänge die niedrigste Energie, d.h. der Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand gewählt. Da alle höher angeregten Zustände über das erste Anregungsniveau in den Grundzustand relaxieren, beobachtet man einen Anstieg in der PL-Intensität für alle Laser-Energien, die ein beliebiges Niveau anregen können. Da sich Elektronen nicht zwischen den Niveaus aufhalten können, erhält man ein Spektrum diskreter Peaks, von denen je zwei benachbarte der Energiedifferenz benachbarter Niveaus entsprechen.

3.3.7.2. Photolumineszenz in den Mischsystemen

(II:Mn)VI Halbleiter zeigen eine Vielfalt optischer Prozesse (Abb. 3.13): Neben einer direkten Bandlücke existieren interne Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus der Mn 3d⁵ Schale, deren Abstände wiederum von der konkreten Kristallfeld-Umgebung

als *yellow PL* bezeichnet. Sie ist die typische und vorherrschende Linie für Mn^{++} auf Kation-Gitterplätzen und ist i.W. unabhängig von der Mn-Konzentration.

Neben der gelben kann auch eine *rote PL-Linie* existieren. Sie wird verursacht durch einige Mn^{++} Ionen auf Defektplätzen, die entweder ebenfalls tetraedrisch, aber mit unterschiedlichem Kristallfeld eingebunden sind oder sich auf Plätzen mit oktaedrischer Symmetrie befinden. Dadurch zeigen sie eine andere Kristallfeld-Aufspaltung der $3d^5$ Schale, bei der die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und niedrigstem angeregten Zustand geringer ist.

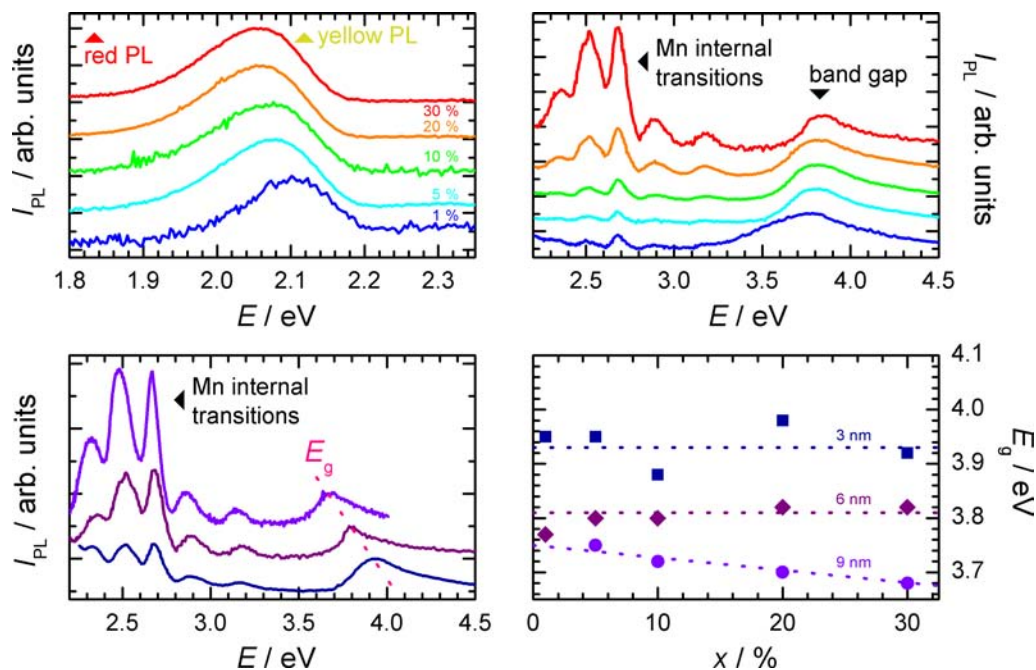


Abb. 3.15: Zusammenstellung optischer Messungen in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, jeweils aufgenommen bei einer Temperatur von 10 K. Oben links: PL Spektren in 6 nm Poren. V.o.n.u.: abnehmende Mn Konzentration. Die Pfeile markieren typische Energien der roten ($E < 1.98 \text{ eV}$) und gelben ($E > 2.10 \text{ eV}$) PL Bande. Oben rechts: PLE Spektren der 6 nm Poren bei v.o.n.u. abnehmenden Mn Konzentrationen. Die Detektion erfolgte auf der gelben PL Linie. Unten links: Abhängigkeit der PLE Spektren von $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{S}$, auf der gelben PL Linie detektiert, vom Porendurchmesser. Die Bandlücke verschiebt sich mit abnehmender Dimension zu größeren Werten hin. Unten rechts: Abhängigkeit der Bandlücke von Mn Konzentration und Porendurchmesser.

Abb. 3.15 zeigt die PL (oben links) und PLE (oben rechts) Spektren anhand von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 6 nm Poren. Die PL Spektren zeigen eine einzige Bande im gelben Bereich, auf der die Detektion der PLE Spektren erfolgte. Diese bestehen zunächst im Bereich

um 2.5 eV ... 3.0 eV aus inneren Mn Übergängen, bei denen angeregte Zustände in den Grundzustand relaxieren. Bei höherer Energie wird eine Bande sichtbar, die auf Anregungen von Elektronen über die Energielücke ins Leitungsband zurück zu führen ist. Sie kann nur deshalb beobachtet werden, weil innerhalb des Mn Systems ein effizienter Energietransfer von den Bandzuständen in angeregte Zustände der $3d^5$ Schale möglich ist. Von dort erfolgt wiederum eine Relaxation in den Grundzustand, wobei gelbes Licht emittiert wird.

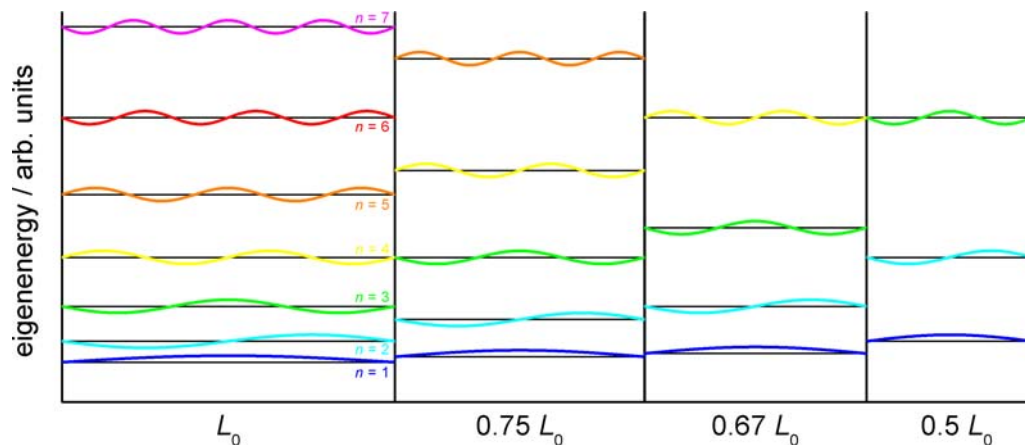


Abb. 3.16: Eigenzustände und -energien in einem Quantentopf mit der Ausdehnung L_0 (links). Wird der Topf in seiner Größe eingeschränkt (v.l.n.r. auf $3/4$, $2/3$ und $1/2$ seiner ursprünglichen Größe), so entfernen sich seine Eigenzustände zusehends voneinander (*quantum confinement*).

Die Bandlücke zeigt nur eine schwache Abhängigkeit von der Mn Konzentration, was in erster Linie durch die sehr ähnlichen Werte der Bandlücken von ZnS (3.78 eV) und MnS (3.7 eV) begründet ist [22, 62]. Dagegen verschiebt sich ihre Energie deutlich zu umso höheren Werten, je kleiner der Porendurchmesser wird. Dieser Effekt lässt sich durch das sog. *quantum confinement* (Abb. 3.16) verstehen: Mit Einschränkung der geometrischen Dimensionen rücken Eigenzustände zusehends weiter auseinander. Damit entfernen sich auch Valenz- und Leitungsband voneinander — die Bandlücke wird größer.

Die Messungen bestätigen somit, dass sich die Mischsysteme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ tatsächlich gebildet haben und die Mn Ionen korrekt auf Kation Plätzen eingebunden sind. Mit dem *quantum confinement* wird hier erstmals ein direkter Einfluss der Dimensionsreduzierung sichtbar.

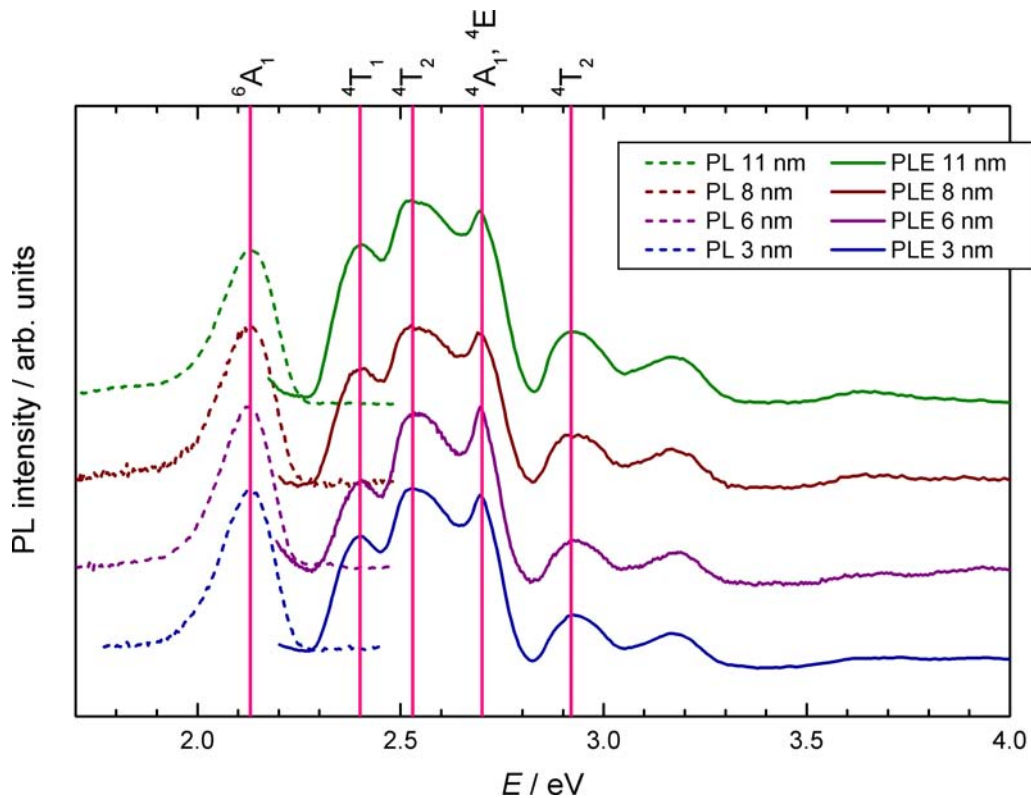


Abb. 3.17: PL und PLE Spektren der MnS Proben verschiedener Durchmesser und bei einer Temperatur von 10K. Die Ähnlichkeit der Spektren deutet auf identische Einlagerung von MnS in allen Poren hin.

3.3.7.3. Photolumineszenz in β -MnS

Abb. 3.17 zeigt die PL und PLE Spektren von MnS der verschiedenen Porendurchmesser. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 10 K aufgenommen.

Wie in den Mischsystemen bestehen die PL-Spektren aus einer einzigen Bande im gelben Bereich (ca. 2.1 eV). Eine zusätzliche rote Lumineszenzbande kann nicht beobachtet werden, was auf eine gute Einlagerung des MnS mit einheitlicher Gitterstruktur hinweist und als Indikator für die Bildung von β -MnS heran gezogen werden kann.

Um Informationen über das Verhalten in der Nähe der Néel Temperatur zu erhalten, wurden Temperatur abhängige Absorptionsmessungen durchgeführt (Abb. 3.18). Ihre Spektren setzen sich aus mehreren Banden zusammen, deren Ursprung in den möglichen Anregungszuständen (s. Abb. 3.13) liegt. Sie lassen sich klar voneinander abgrenzen und ermöglichen so die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Anregungszustände (Abb. 3.19).

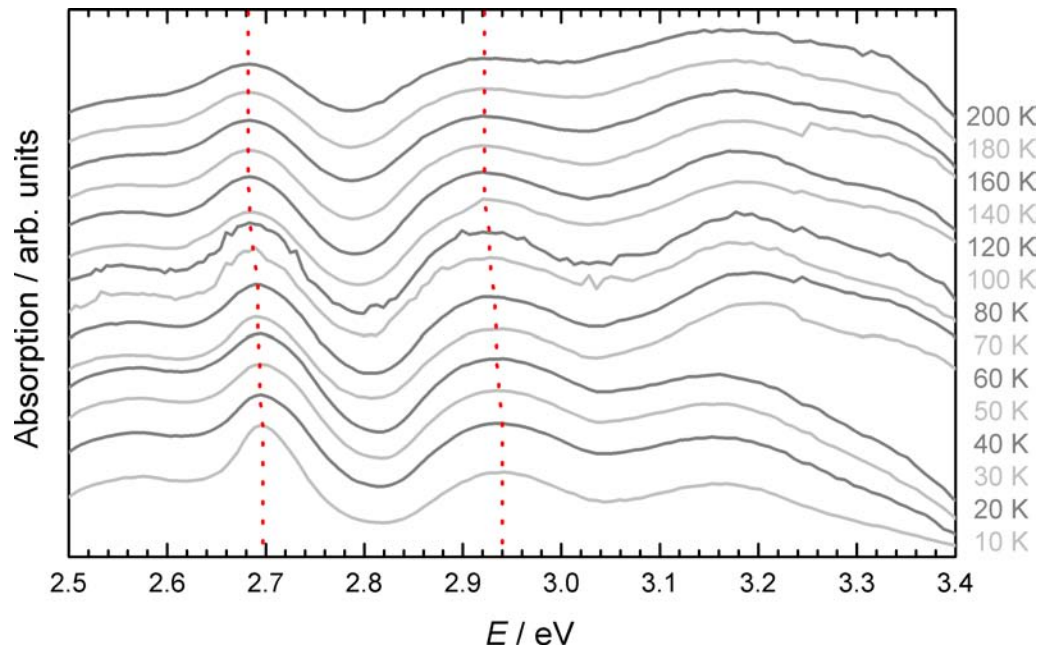


Abb. 3.18: Temperaturabhängigkeit von Anregungsspektren von MnS in 3nm Poren. Die gepunkteten Linien markieren ausgewählte Übergänge. Sie bleiben oberhalb der Néel Temperatur des Bulk Systems (80K) etwa constant und schieben darunter zu höheren Energien – ein Zeichen dafür, dass die Nächst-Nachbar Wechselwirkung nicht durch die Dimensionsreduktion beeinflusst wird.

Die Energien der angeregten Übergänge zeigen oberhalb von etwa 100K praktisch keine Abhängigkeit von der Temperatur, wohingegen darunter eine deutliche Verschiebung zu höheren Energien erfolgt. Die Nähe zur Néel Temperatur zeigt, dass zwischen den Energien der Anregungszustände und dem magnetischen Phasenübergang ein Zusammenhang besteht. Dieser Effekt ist typisch für antiferromagnetisch ordnende II-VI Halbleiter und stimmt mit früheren Beobachtungen in Bulk überein [26, 27, 53]. Die Tatsache, dass MnS auch in den Porensystemen diese Verschiebungen erfährt, bietet somit einen Hinweis darauf, dass lokale antiferromagnetische Wechselwirkungen, d.h. insbesondere solche zwischen nächsten Nachbarn, beim Übergang zu kleineren Poren erhalten bleiben. Magnetische Messungen werden jedoch später noch zeigen, dass die langreichweitige Ordnung sehr sensitiv auf die Verkleinerung der Dimension reagiert.

3.3.8. Fazit

Die durchgeführten Messungen bescheinigen den Proben eine durchwegs gute Qualität. TEM- und Röntgen-Analysen bestätigen die hexagonale Struktur der Poren;

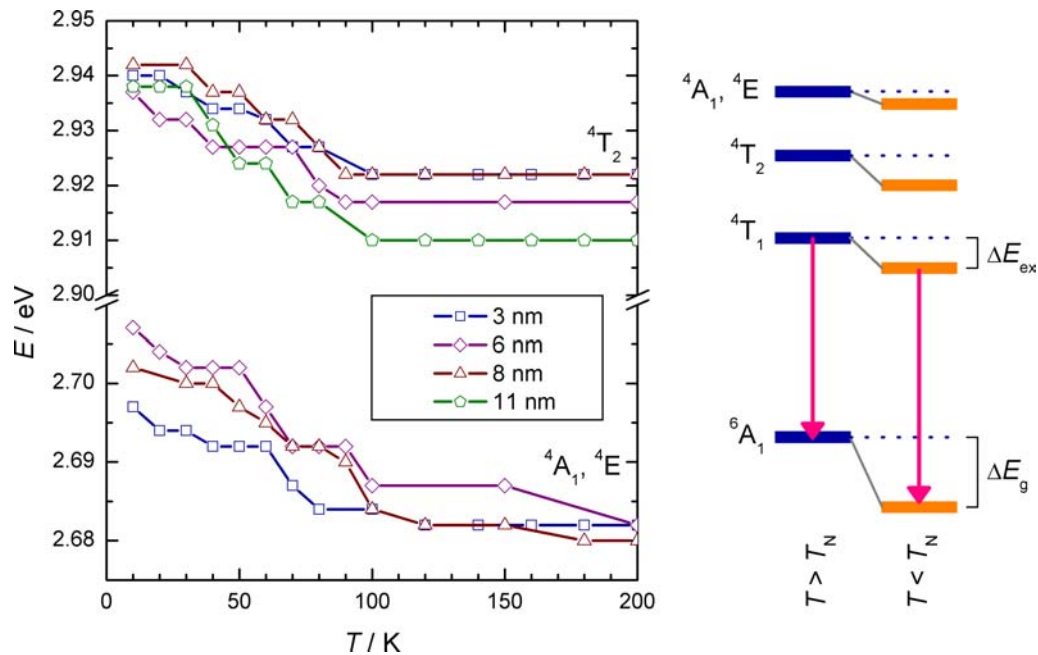


Abb. 3.19: Links: Temperaturabhängigkeit der Übergänge der Anregungszustände 4T_2 (oben) und 4A_1 , 4E (unten) in den Grundzustand, entnommen aus Anregungsspektren von MnS. Die Lage der Anregungs-Niveaus ist bei hohen Temperaturen constant, verschiebt sich dann aber etwa unterhalb der Néel-Temperatur. Rechts: Schematische Darstellung der Energie-Niveaus ober- und unterhalb der Néel-Temperatur.

aus Physisorptions-Messungen wurde eine scharfe Verteilung der Porendurchmesser bestimmt. Die Existenz von Acetat-Resten in den Proben wurde verhindert, indem eventuell vorhandene Acetate mit Wasser ausgewaschen wurden; FIR-Aufnahmen lassen keine Hinweise mehr auf Acetate erkennen. Schließlich konnte durch Raman- und optische Messungen das Vorhandensein der magnetischen Halbleiter nachgewiesen werden, womit nun die Voraussetzungen für weiter gehende magnetische Analysen mittels SQUID und ESR gegeben sind.

4. Grundlagen der Elektronenspinresonanz (ESR)

Elektronenspinresonanz (ESR) bezeichnet die resonante Absorption von Mikrowellenstrahlung durch paramagnetische Ionen oder Moleküle in einem statischen Magnetfeld. Hierbei induziert das magnetische Mikrowellenfeld, das transversal zum statischen Feld anliegt, magnetische Dipolübergänge zwischen den elektronischen Zeeman-Niveaus.

Die ESR wurde 1944 von Jewgeni Konstantinowitsch Sawoiski in Kasan (Russland) erstmals nachgewiesen und wird seither als spektroskopische Methode in Chemie, Physik, Biologie, Medizin und Geologie angewandt. Durch ESR lassen sich Rückschlüsse auf die lokalen elektronischen Eigenschaften (Spinsuszeptibilität, Symmetrien, Wechselwirkungen der Spins mit Bahndrehimpuls, Ladung und Gitter) in Festkörpern bilden.

4.1. Vorbemerkungen

In dieser Arbeit wird durchgängig das internationale Einheitensystem (siehe dazu Anhang C.) verwendet. Zur Umrechnung magnetischer SI-Einheiten in das Gauß'sche CGS-System sei auf Tabelle C.2 (s. S. 183) verwiesen. Eine Tabelle nützlicher Naturkonstanten findet sich ebenfalls in Anhang C. (s. S. 185).

Das gyromagnetische Verhältnis definiert das Verhältnis des magnetischen Moments zum Drehimpuls. Da es im Zusammenhang mit der Resonanzbedingung als Proportionalitätsfaktor von Frequenz und Magnetfeld auftritt, ist es in dieser Arbeit von gängiger Literatur abweichend als

$$\gamma_0 = \gamma \cdot \mu_0 = \frac{g \mu_B}{\hbar} \cdot \mu_0 \quad [\gamma_0] = \text{m/Asec} \quad (12)$$

definiert. Dadurch muss die Induktionskonstante μ_0 nicht an allen Stellen, die das Magnetfeld beinhalten, mitgeschleift werden.

Im Bereich der Quantenmechanik bezeichnen Kleinbuchstaben (l , s , m) die Quantenzahl. Großbuchstaben (L , S) werden zur Bezeichnung der Drehimpulse verwendet.

4.2. Zeeman-Effekt

Elektronen in einem Atom besitzen ein magnetisches Moment, das sich aus Bahndrehimpuls und Spin der Elektronen ergibt:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_L &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \\ \vec{\mu}_S &= -\frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S}\end{aligned}\quad (13)$$

Die Verallgemeinerung auf Gesamtmoment und -drehimpuls erfolgt über den *Landé-Faktor*, der im Atom als

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad [g] = 1 \quad (14)$$

geschrieben werden kann und der unterschiedlichen Gewichte der Beiträge von Spin und Bahn Rechnung trägt. Somit ist

$$\vec{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad [\vec{\mu}] = \text{Am}^2 \quad (15)$$

das totale magnetische Moment, wobei \vec{J} die Summe aus Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} ist. j ist die Drehimpuls-Quantenzahl. Für sie gilt $j = |l - s|$ für weniger und $j = l + s$ für mehr als halb gefüllte Schalen. Für Mn^{++} mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$ ist der Gesamtspin $s = 5/2$, der Bahndrehimpuls $l = 0$ und der Gesamtdrehimpuls $j = 5/2$. Der g -Wert beträgt damit $g = 2$.

Bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes sind die $2j + 1$ möglichen Zustände des Gesamtdrehimpulses (magnetische Quantenzahl $m_J = -j \dots j$) entartet. Bringt man das Atom dagegen in ein Magnetfeld \vec{H} , so wechselwirkt das magnetische Moment des Atoms mit dem äusseren Feld — es hebt die Entartung auf und eine äquidistante Aufspaltung der Zustände wird sichtbar²⁷ (Zeeman-Effekt). Die Energien der Einzellinien betragen im Magnetfeld

$$E_{\text{Zee}} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = \frac{g\mu_0\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{H} = g\mu_0\mu_B m_J H_z \quad (16)$$

²⁷ Dies erfordert $j \neq 0$, d.h. nicht abgeschlossene Elektronenschalen.

Die letzte Umformung folgt dabei aus $J_z = \hbar m_J$ und der Annahme des Magnetfelds in z -Richtung, was ohne Einschränkung möglich ist.

Zwischen den magnetisch aufgespaltenen Zuständen sind magnetische Dipolar-Übergänge zwischen benachbarten Niveaus möglich. Die magnetische Quantenzahl m_J ändert sich dabei um ± 1 , wobei die Energiedifferenz

$$\Delta E = g \mu_0 \mu_B H_z = \hbar \gamma_0 H_z \quad (17)$$

als Strahlung $\Delta E = h f$ mit der Frequenz f emittiert oder absorbiert wird.

In einem ESR-Experiment werden diese Übergänge gezielt angeregt. Dazu wird die zu untersuchende Substanz in ein statisches Magnetfeld (in z -Richtung) gebracht. Es hebt die energetische Entartung der magnetischen Niveaus auf. Zusätzlich wird ein Mikrowellenfeld

$$\vec{h} = h_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \vec{e}_x \quad (18)$$

mit der Frequenz $\omega = 2\pi f$ in x -Richtung angelegt, dessen Amplitude klein gegen die des statischen Felds ist. Entspricht die Energie der Mikrowelle gerade der Zeeman-Energie, so beobachtet man *Resonanz-Absorption*:

$$h f = g \mu_0 \mu_B H \quad \Longleftrightarrow \quad \omega = \gamma_0 H \quad (19)$$

(*Resonanzbedingung* bei paramagnetischer Resonanz).

4.3. Bewegungsgleichungen und Linienform

Um die Linienform $P_{\text{abs}}(\omega)$ zu erhalten, muss die Dämpfung der Spinpräzession berücksichtigt werden. Diese kommt durch Wechselwirkungen der Spins mit dem Gitter (Spin-Gitter-Relaxation), sowie der Spins untereinander (Spin-Spin-Relaxation) zu Stande. Die zugehörigen Relaxationszeiten seien mit T_1 (longitudinale Relaxationszeit) bzw. T_2 (transversale Relaxationszeit) bezeichnet; sie stehen für die Komponenten der Magnetisierung, die parallel (M_z) bzw. senkrecht (M_x und M_y) zum statischen Magnetfeld liegen.

4.3.1. Bewegungsgleichung und dynamische Spinsuszeptibilität

Die Bewegungsgleichung der ungedämpften Bewegung lässt sich analog zu einer mechanischen Präzessionsbewegung als

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \frac{i}{\hbar} [\vec{M}, \mathcal{H}] = -\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H} \quad (20)$$

formulieren. Der gedämpfte Fall erfordert einen Ansatz in Form eines zusätzlichen Terms, der proportional zur Abweichung der Magnetisierung von ihrem zeitlichen Mittelwert (Bloch-Ansatz) oder zur Abweichung vom Momentanzustand ist.

Sei zunächst

$$\vec{H}_{\pm} = \begin{pmatrix} h_0 \cos(\pm \omega t) \\ h_0 \sin(\pm \omega t) \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_0 \cos(\omega t) \\ \pm h_0 \sin(\omega t) \\ H \end{pmatrix} \quad (21)$$

das magnetische Gesamtfeld aus einem links- bzw. rechtsdrehenden zirkular polarisierten Mikrowellenfeld und dem statischen Magnetfeld H . Dann lässt sich daraus die Dynamik der Magnetisierung aus dem Ansatz

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\gamma_0 (\vec{M} \times \vec{H}_{\pm}) - \frac{1}{T_{1,2}} \left[\vec{M} - \chi_0 \begin{pmatrix} \kappa h_0 \cos(\omega t) \\ \pm \kappa h_0 \sin(\omega t) \\ H \end{pmatrix} \right] \quad (22)$$

ermitteln (modifizierter Bloch-Ansatz). κ wird dabei als logischer Schalter verwendet, der der speziellen Relaxation des Systems Rechnung trägt. In Systemen mit starker Austausch-Wechselwirkung kann die Magnetisierung der Mikrowelle folgen und relaxiert in die Richtung, die durch das momentane Magnetfeld \vec{H}_{\pm} vorgegeben wird ($\kappa = 1$). Dabei erfolgt ein schneller Zerfall der Spin-Korrelationen. Der original Bloch-Ansatz sieht dagegen eine Relaxation zum *zeitlichen Mittel* des Magnetfeld-Vektors, d.h. \vec{H} , vor ($\kappa = 0$) und eignet sich damit für Systeme mit langsamer Relaxation. Dieses Kapitel zeigt die Lösungen beider Ansätze, allerdings wird i.d.R. nur auf den Fall $\kappa = 1$ Bezug genommen.

Hiervon ausgehend soll nun die Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität $\chi_{xx}(\omega)$ skizziert werden. Die genaue Herleitung mit Zwischenschritten kann in Anhang B.1. und B.2. nachgeschlagen werden. Während der Rechnung werden folgende Identitäten und Annahmen benötigt:

1. Für Sinus und Cosinus gilt die Identität $\cos \varphi \pm i \sin \varphi = \exp(\pm i \varphi)$.
2. Die transversalen Komponenten M_x und M_y werden als komplexe Größe $M_{\pm} = M_x \pm i M_y$ gemeinsam behandelt, die die Präzession der transversalen Magnetisierung bei links- bzw. rechtsdrehend zirkular polarisierter Mikrowelle beschreibt. Sie ist daher in Bezug auf die Definition des Vorzeichens an \vec{H}_{\pm} gebunden.
3. Die Auslenkung der Magnetisierung aus dem Gleichgewicht ($\vec{M} \parallel \vec{H}$) ist gering ($h_0 \ll H$). Die longitudinale Komponente der Magnetisierung folgt dem externen Feld und der statischen Suszeptibilität: $M_z = \chi_0 \cdot H$.

Nun gilt zunächst (aus (22)) für die beiden transversalen Komponenten der Magnetisierung:

$$\begin{aligned}\dot{M}_x &= -\gamma_0 M_y H \pm \gamma_0 M_z h_0 \sin(\omega t) - \frac{M_x}{T_2} + \frac{\chi_0}{T_2} \kappa h_0 \cos(\omega t) \\ \dot{M}_y &= +\gamma_0 M_x H - \gamma_0 M_z h_0 \cos(\omega t) - \frac{M_y}{T_2} \pm \frac{\chi_0}{T_2} \kappa h_0 \sin(\omega t)\end{aligned}\quad (23)$$

In die daraus resultierende Differenzialgleichung

$$\dot{M}_{\pm} = M_{\pm} \cdot \left(\pm i \gamma_0 H - \frac{1}{T_2} \right) - \chi_0 h_0 \exp(i \omega t) \cdot \left(\pm i \gamma_0 H - \frac{\kappa}{T_2} \right) \quad (24)$$

wird nun der Ansatz

$$M_{\pm} = \chi_{\pm}(\omega) \cdot h_0 \exp(i \omega t) = (\chi'_{\pm}(\omega) \pm i \chi''_{\pm}(\omega)) \cdot h_0 \exp(i \omega t) \quad (25)$$

eingesetzt. Damit erhält man schließlich die dynamische Spinsuszeptibilität

$$\begin{aligned}\chi'_{\pm}(\omega) &= \chi_0 \cdot \frac{\kappa/T_2^2 + \gamma_0 H \cdot (\gamma_0 H \mp \omega)}{1/T_2^2 + (\omega \mp \gamma_0 H)^2} \\ \chi''_{\pm}(\omega) &= \chi_0 \cdot \frac{(\kappa - 1) \gamma_0 H / T_2 \mp \kappa \omega / T_2}{1/T_2^2 + (\omega \mp \gamma_0 H)^2}.\end{aligned}\quad (26)$$

Durch die zirkular polarisierte Mikrowelle existiert je Polarisation nur genau eine Resonanzfrequenz $\omega_{\pm} = \pm \gamma_0 H$. Nur bei dieser Frequenz (Larmor-Frequenz) befindet sich das System in Resonanz und kann Energie aufnehmen. Da in einem Standard-ESR-Experiment allerdings mit linear polarisierter Mikrowelle

$$\vec{H}_{\text{lin}} = \frac{\vec{H}_+ + \vec{H}_-}{2} = \begin{pmatrix} h_0 \cos(\omega t) \\ 0 \\ H \end{pmatrix} \quad (27)$$

gearbeitet wird, können die Spinpräzessionen in beide Richtungen *gleichzeitig* angeregt werden. Als dynamische Spinsuszeptibilität wird dann $\chi_{xx}(\omega) = (\chi_+(\omega) + \chi_-(\omega))/2$ beobachtet²⁸:

$$\begin{aligned}\chi'_{xx}(\omega) &= \frac{\chi_0}{2} \cdot \left[\frac{\kappa/T_2^2 + \gamma_0 H \cdot (\gamma_0 H - \omega)}{1/T_2^2 + (\omega - \gamma_0 H)^2} + \frac{\kappa/T_2^2 + \gamma_0 H \cdot (\gamma_0 H + \omega)}{1/T_2^2 + (\omega + \gamma_0 H)^2} \right] \\ \chi''_{xx}(\omega) &= \frac{\chi_0}{2T_2} \cdot \left[\frac{(\kappa - 1) \gamma_0 H - \kappa \omega}{1/T_2^2 + (\omega - \gamma_0 H)^2} - \frac{(\kappa - 1) \gamma_0 H + \kappa \omega}{1/T_2^2 + (\omega + \gamma_0 H)^2} \right]\end{aligned}\quad (28)$$

4.3.2. Absorbierte Leistung

Betrachtet man den Resonator vereinfacht als Spule mit der Länge l , Querschnittsfläche A und Windungszahl N , so besitzt dieser im leeren Zustand eine Induktivität $L_0 = N^2 A/l$. Bringt man eine Probe mit der Suszeptibilität $\chi_{xx}(\omega)$ ins Innere dieser Spule, so erhöht sich deren Induktivität auf

$$L = N^2 A/l \cdot (\chi_{xx}(\omega) + 1) = L_0 + L_0 \cdot (\chi'_{xx}(\omega) + i \chi''_{xx}(\omega)) \quad . \quad (29)$$

Dabei ändert sich die Impedanz des Resonators von $Z_0 = R_0 + i \omega L_0$ auf

$$Z = R_0 + i \omega L_0 + i \omega L_0 \cdot (\chi'_{xx}(\omega) + i \chi''_{xx}(\omega)) \quad . \quad (30)$$

Fließt ein Strom I (Effektivwert) durch diese Spule, so wird darin eine Verlustleistung $P = I^2 \text{Re}(Z)$ umgesetzt. Im Experiment wird nun die Änderung der Verlustleistung detektiert, d.h. die von der Probe absorbierte Leistung. Unter Ausnutzung der magnetischen Feldenergie des leeren Resonators, $E_0 = L_0 I^2 / 2 = \mu_0 h_0^2 V / 2$, zeigt sich schließlich, dass die von der Probe absorbierte Leistung

$$\begin{aligned}P_{\text{abs}} &= I^2 \text{Re}(Z - Z_0) \\ &= -I^2 \omega L_0 \chi''_{xx}(\omega) \\ &= -\mu_0 h_0^2 V \omega \chi''_{xx}(\omega)\end{aligned}\quad (31)$$

direkt proportional zum Imaginärteil der dynamischen Spinsuszeptibilität ist. Deshalb bezeichnet man $\chi''_{xx}(\omega)$ als *Absorption*, wohingegen $\chi'_{xx}(\omega)$ – in Analogie zur Optik – als *Dispersion* bekannt ist.

²⁸ Man beachte, dass auf Grund der Definition von $\chi_{\pm}(\omega)$ (Gleichung (25)) der Imaginärteil von $\chi_{xx}(\omega)$ die Differenz von $\chi''_+(\omega)$ und $\chi''_-(\omega)$ ist.

4.3.3. Experimentelle Umsetzung und Linienform

In einem typischen ESR-Experiment wird die Mikrowellen-Frequenz constant gehalten, während die Larmor-Frequenz in Form des statischen Magnetfelds variiert wird (vgl. auch Abschnitt 4.8.). Damit sind sich Feld- und Frequenzraum in folgender Weise äquivalent:

$$\begin{aligned}\omega_L &= \gamma_0 H \\ \omega &= \gamma_0 H_{\text{res}} \\ T_2 &= 1/\gamma_0 \Delta H\end{aligned}\tag{32}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (28) in (31) und Transformation in den Feldraum lässt sich damit für die absorbierte Leistung

$$P_{\text{abs}} = -\mu_0 h_0^2 V \frac{\chi_0}{2} \gamma_0 H_{\text{res}} \Delta H \cdot \left[\frac{(\kappa - 1) H - \kappa H_{\text{res}}}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2} - \frac{(\kappa - 1) H + \kappa H_{\text{res}}}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right] \tag{33}$$

schreiben. Im Spezialfall schneller Relaxationen ($\kappa = 1$) ist

$$P_{\text{abs}} = \frac{1}{2} \mu_0 h_0^2 V \chi_0 \gamma_0 H_{\text{res}}^2 \cdot \left[\frac{\Delta H}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2} + \frac{\Delta H}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right] \tag{34}$$

eine typischerweise *Lorentz* förmige Resonanz mit der Halbwertsbreite²⁹ ΔH , deren Zentrum bei $\pm H_{\text{res}}$ liegt.

4.4. Skin-Effekt

Der bislang dargestellte Zusammenhang von absorbierter Leistung und Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität setzt voraus, dass das Mikrowellenfeld die Probe komplett durchdringt. In Metallen und Supraleitern dagegen können sich wegen der elektrischen Leitfähigkeit Ströme auf der Oberfläche ausbilden, die zu einer Abschirmung der Mikrowelle führen. Die Eindringtiefe der Mikrowelle hängt von deren

²⁹ HWHM-Breite, d.h. die Hälfte der Breite, die die Linie bei halber Höhe aufweist.

Frequenz und von spezifischem Widerstand ρ und Permeabilität $\mu_0 \mu_r$ der Probe ab. Sie ist durch

$$\delta_{\text{skin}} = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu_r}} \quad (35)$$

gegeben und beschreibt die Tiefe, in der Felder und Stromdichte auf den Faktor $1/e$ abgeschwächt sind. Dadurch erfolgt eine Beimischung von χ' zur absorbierten Leistung, die dann zu

$$P_{\text{abs}} \sim \chi''_{xx}(\omega) - \alpha \cdot (\chi'_{xx}(\omega) - \chi_0) \quad (36)$$

modifiziert wird³⁰. Dabei gibt $0 \leq \alpha \leq 1$ die Stärke dieser Beimischung an. Für Proben, die hinreichend dünn sind und/oder einen hohen spezifischen Widerstand aufweisen, wird (36) mit $\alpha = 0$ wieder zu (31). Kann dagegen die Mikrowelle nicht in die Probe eindringen und somit nur an der Oberfläche bleiben, wie etwa in guten Metallen, kann $\alpha = 1$ werden. Dispersion und Absorption sind dann gleich stark. Die Einschränkung auf maximal $\alpha = 1$ folgt aus theoretischen Rechnungen von Dyson [16].

Für beliebige α ergibt sich damit die Dyson-Formel

$$P_{\text{abs}} \sim -\chi_0 H_{\text{res}} \cdot \left[\frac{(\kappa - 1) H \Delta H - \kappa H_{\text{res}} \Delta H + \alpha \cdot ((1 - \kappa) \Delta H^2 - H H_{\text{res}} + H_{\text{res}}^2)}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2} - \frac{(\kappa - 1) H \Delta H + \kappa H_{\text{res}} \Delta H + \alpha \cdot ((\kappa - 1) \Delta H^2 - H H_{\text{res}} - H_{\text{res}}^2)}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right] \quad (37)$$

aus den Gleichungen (28) und (36), wobei die Transformation vom Frequenz- in den Magnetfeldraum wiederum durch (32) gegeben ist.

Für hinreichend schnelle Relaxation ($\kappa = 1$) wird aus (37) die Gleichung

$$P_{\text{abs}} \sim \chi_0 H_{\text{res}}^2 \cdot \left[\frac{\Delta H + \alpha \cdot (H - H_{\text{res}})}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2} + \frac{\Delta H - \alpha \cdot (H + H_{\text{res}})}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right], \quad (38)$$

deren Linienform allgemein als *Dyson-Linie* bekannt ist.

³⁰ Das negative Vorzeichen beim Realteil wird durch die Definition von $\chi_{\pm}(\omega) = \chi'_{\pm}(\omega) \pm i \chi''_{\pm}(\omega)$ bestimmt.

4.5. Resonanz und Gegenresonanz

Bedingt durch die Anregung der Spins mit linear polarisiertem Licht können zwei gegenläufige Präzessionen der Magnetisierung ausgebildet werden (vgl. S. 60). Dadurch entstehen im Feldraum zwei Resonanzlinien, von denen eine ein positives Resonanzfeld H_{res} , die andere ein negatives Resonanzfeld $-H_{\text{res}}$ aufweist (Resonanz bzw. Gegenresonanz). Bei schmalen Linien entstehen dadurch keine Probleme, da beide Linien hinreichend gut voneinander getrennt sind und die Summe der beiden Linien praktisch den jeweiligen Einzellinien entspricht.

Bei breiten Linien, bei denen die Linienbreite in die Größenordnung des Resonanzfelds kommt, beeinflussen sich jedoch die Flanken der beiden Linien gegenseitig (Abb. 4.1) und lassen daher auch Lorentz förmige Linien verzerrt erscheinen. Dieser Effekt ist umso stärker, je kleiner das Resonanzfeld und/oder je breiter die Linie ist.

4.6. Messgrößen der ESR

Die nachfolgenden Seiten geben einen kurzen Überblick über die charakteristischen Messgrößen der ESR und ihre typischen Interpretationen. Falls nicht direkt ersichtlich, wird kurz deren Herleitung skizziert.

4.6.1. Resonanzfeld und g -Wert

Die Resonanzbedingung (19) verknüpft die Position der Resonanz mit dem g -Wert der Probe:

$$g = \frac{hf}{\mu_0 \mu_B} \cdot \frac{1}{H_{\text{res}}} \approx 5.6856 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{f/1 \text{ Hz}}{H_{\text{res}}/1 \text{ A/m}} \iff f/1 \text{ GHz} = 14.00 \cdot g \cdot B_{\text{res}}/1 \text{ T} \quad (39)$$

Eine $g = 2$ Resonanz liegt bei einer typischen X-Band-Mikrowellenfrequenz von 9.35 GHz bei 266 kA/m (0.334 T).

Meist ist der g -Wert gegenüber dem des freien Elektrons verschoben. Polarisationsfelder in der Probe und Spin-Bahn-Kopplung bewirken eine Verstärkung oder Abschwächung des externen Magnetfelds, sodass die Resonanz bei $H_{\text{eff}} = H_{\text{res}} \pm H_{\text{local}}$ beobachtet wird. Die g -Verschiebung $\Delta g = g - g_e$ (mit $g_e \approx 2.0023$) ist dann ein Maß für das Auftreten solcher lokalen Felder.

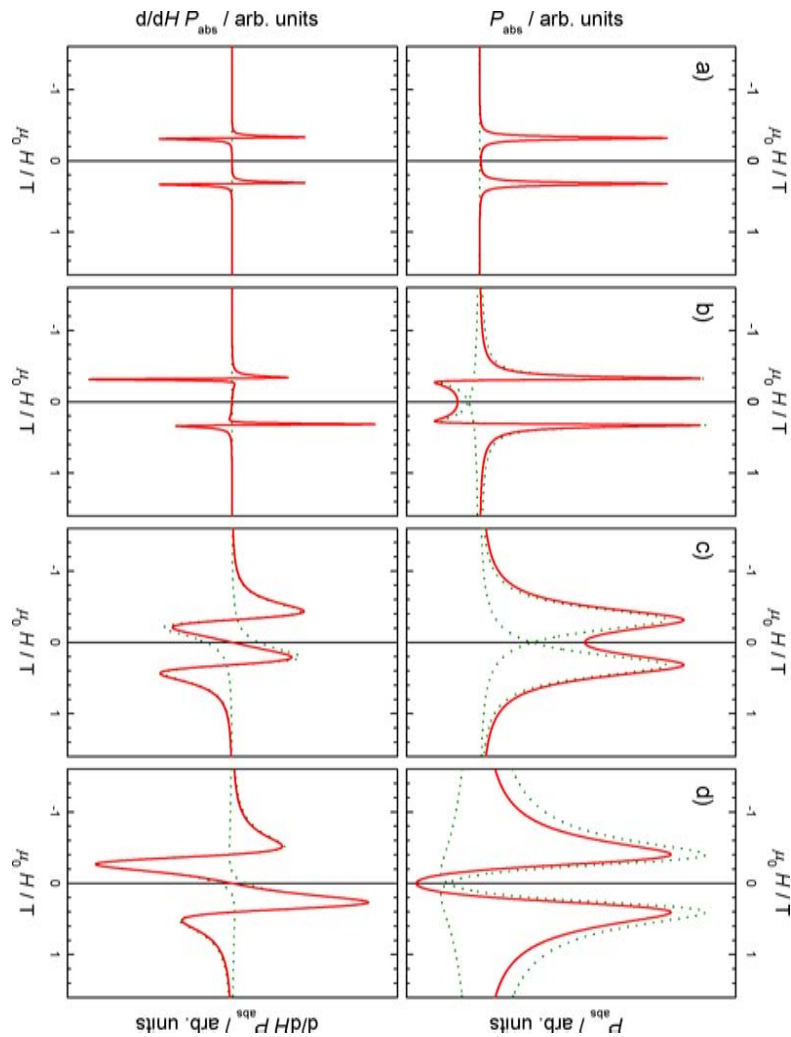


Abb. 4.1: Simulation der absorbierten Mikrowellen-Leistung (oben) und deren Ableitung nach dem Magnetfeld (unten), jeweils auf Basis von Gleichung (38) und bei einem Resonanzfeld von 255 kA/m (0.32 T). a) Schmale Linie (16 kA/m; 20 mT) ohne Dispersion. b) Wie zuvor, jedoch mit einem Dispersion-/Absorption-Verhältnis von 1. c) und d) Breite Linie (160 kA/m; 0.2 T) ohne Dispersion bzw. mit Dispersion-/Absorption-Verhältnis 1. Die Fälle c) und d) zeigen deutlich, wie das Gesamtspektrum (durchgezogene Linie) durch die Überlagerung beider Linien (gepunktet) beeinflusst wird.

4.6.2. Linienbreite

Die Linienbreite wird durch Phasendekorationen der einzelnen Spins bestimmt. Da abhängig von der Konzentration des magnetischen Systems und den dominierenden Wechselwirkungen verschiedene Modelle zur Beschreibung der Linienbreite existieren, wird sie jeweils zusammen mit den Messdaten besprochen.

4.6.3. Intensität

Die ESR-Intensität, d.h. die Fläche unter der Kurve $P_{\text{abs}}(H)$, stellt den Zusammenhang zur statischen Suszeptibilität der Probe her. Die Herleitung ist in Kapitel B.3. ausführlich beschrieben. Es zeigt sich, dass

$$P_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2} \mu_0 h_0^2 V \gamma_0 H_{\text{res}} (H_{\text{res}} + \alpha \Delta H (\kappa - 1)) \cdot \chi_0 \quad (40)$$

gilt – die Intensität ist also direkt proportional zur statischen Suszeptibilität. Über die Vorfaktoren wäre prinzipiell die Berechnung der absoluten Einheiten der Suszeptibilität machbar. Auf Grund der durchgeführten Näherungen und Annahmen (z.B. Ersatzschaltbild des Resonators, keine genaue Kenntnis von h_0) ist es in der Praxis jedoch genauer und i.d.R. auch einfacher zu handhaben, die Absolutwerte über eine Eichmessung zu bestimmen.

Dazu wird zunächst eine Messung an einer Probe bekannter Suszeptibilität durchgeführt und deren Intensität bestimmt. Die Eichprobe sollte dabei ähnliche Linienbreite aufweisen und mit allen Spins zum Signal beitragen.

Die Suszeptibilität der eigentlichen Probe lässt sich dann aus

$$\chi_{\text{Probe}} = \chi_{\text{Eich}} \cdot \frac{I_{\text{Probe}}/m_{\text{Probe}}}{I_{\text{Eich}}/m_{\text{Eich}}} \cdot \frac{H_{\text{res,Eich}}^2}{H_{\text{res,Probe}}^2} \cdot \frac{g_{\text{Eich}}}{g_{\text{Probe}}} \quad (41)$$

ausrechnen.

Insbesondere in Situationen, in denen nur ein qualitativer Verlauf der Suszeptibilität benötigt wird (z.B. zur Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur), lässt sich dieser aus ESR-Experimenten unkompliziert gewinnen. Der Vorteil liegt dabei insbesondere in der Sensitivität des Spektrometers, bei dem bereits geringe Probenmengen für ausreichend Signal sorgen.

4.7. Hyperfein-Wechselwirkung

Bei der Hyperfein-Wechselwirkung handelt es sich um die Wechselwirkung des Elektronen-Spins ($Mn: s = 5/2$) mit dem eigenen Kernspin ($i = 5/2$). Sofern die Hyperfein-Wechselwirkung klein gegen den Zeeman-Effekt ist, spalten alle elektronischen magnetischen Zustände in je $2i + 1$ Hyperfein-Zustände auf (Abb. 4.2). Die Beobachtbarkeit dieses Effekts bedarf einer ausreichenden Verdünnung des magnetischen Ions, da andernfalls fast alle magnetischen Ionen ein magnetisches Nachbar-Ion besitzen und somit deren Dipolarfelder miteinander wechselwirken. Dies führt zu Fluktuationen in den Resonanzfeldern und damit zu einer Vermischung aller Hyperfein-Linien.

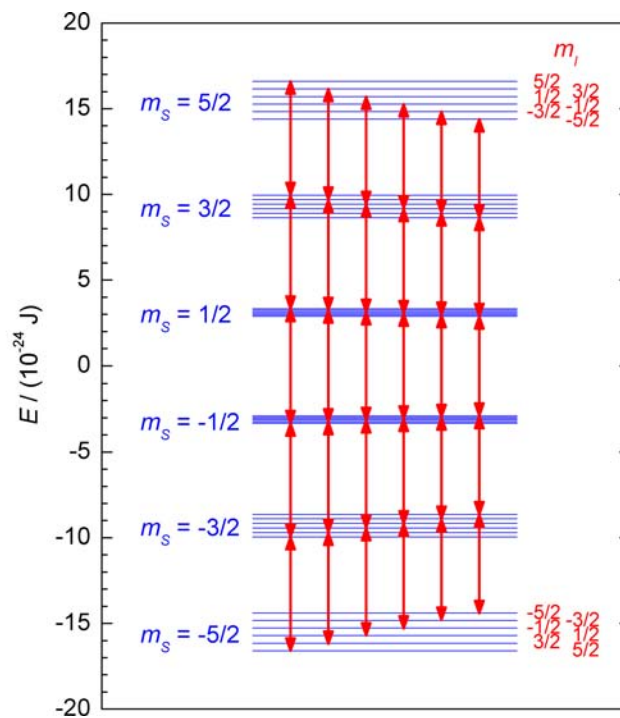


Abb. 4.2: Schematische Darstellung aller Hyperfein-Niveaus von Mn^{++} bei festem Magnetfeld $H = 266 \text{ kA/m}$, simuliert auf Basis von Gleichung (42). Die Hyperfein-Energie ist mit $A_{HF} = 0.176 \cdot 10^{-24} \text{ J}$ klein gegen die Zeeman-Energie von $6.2 \cdot 10^{-24} \text{ J}$. Es können alle Übergänge angeregt werden, für die die Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$ und gleichzeitig $\Delta m_i = 0$ gelten.

Die Hyperfein-Wechselwirkung kann durch

$$E = g \mu_0 \mu_B m_S H_z + A_{HF} m_I m_S \quad (42)$$

beschrieben werden, wobei A_{HF} die Hyperfein-Constante darstellt. Sie beträgt für Mn^{++} in ionischer Umgebung typischerweise $A_{\text{HF}} \approx 0.176 \cdot 10^{-24} \text{J}$.

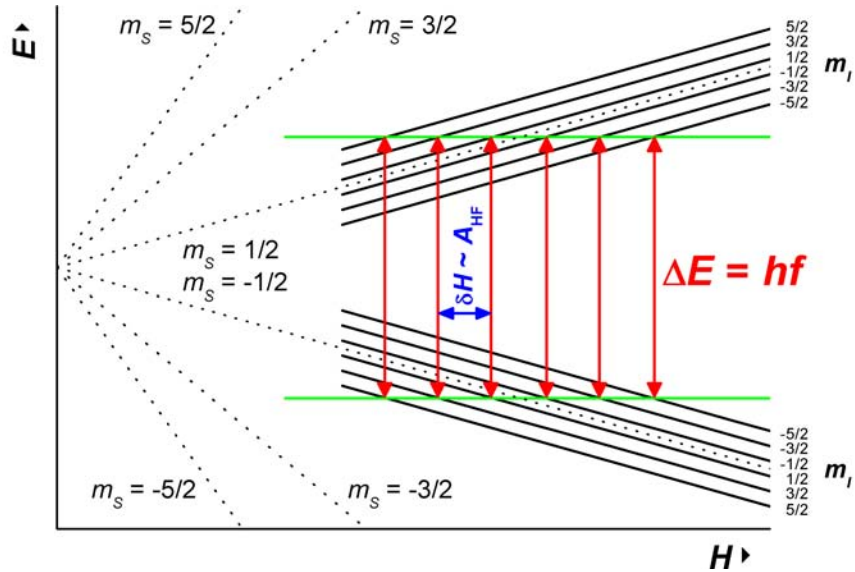


Abb. 4.3: Hyperfein-Wechselwirkung eines $s = 5/2$ Systems im Magnetfeld (Ausschnitt für $m_s = \pm 1/2$). Da im Experiment die Mikrowellen-Energie constant gehalten wird, werden sechs Hyperfein-Linien in äquidistantem Abstand δH beobachtet (Gleichung (43)).

Zur Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ fügt sich nun noch eine zweite hinzu: die Erhaltung des Kernspins, d.h. $\Delta m_I = 0$. Da die Resonanz gezielt auf elektronische Übergänge abgestimmt ist, erfolgt keine Anregung von Kernspin-Übergängen. Damit ergibt sich als

$$hf = g \mu_0 \mu_B H_z + A_{\text{HF}} m_I \quad (43)$$

die *Resonanzbedingung der Hyperfein-Aufspaltung*. Abbildung 4.2 zeigt die möglichen Energie-Zustände und Dipolar-Übergänge in Mn^{++} ; die Aufspaltung des Signals in einem ESR-Experiment ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Für gegebenes m_I befindet sich das Resonanzfeld für alle m_s an der selben Stelle. Die Resonanzfelder zweier benachbarter m_I weisen den Abstand einer Hyperfein-Constanten auf. Aus Gründen der leichteren Handhabbarkeit wird A_{HF} in dieser Arbeit generell in magnetischen Einheiten als $\delta H = A_{\text{HF}} / g \mu_0 \mu_B$ oder $\delta B = \mu_0 \delta H$ angegeben. A_{HF} von Mn^{++} entspricht 7.56 kA/m bzw. 9.5 mT.

4.8. Apparativer Aufbau

In einem ESR-Experiment wird die Absorption von Mikrowellen-Strahlung gemessen. Um die Resonanzbedingung (19) zu erfüllen, kann entweder ein Frequenzsweep bei constantem Feld oder ein Feldsweep bei constanter Frequenz gefahren werden. Da die technische Realisierung in letzterem Fall einfacher ist, wird üblicherweise diese Methode gewählt. Das Messprinzip wird in Abbildung 4.4 veranschaulicht.

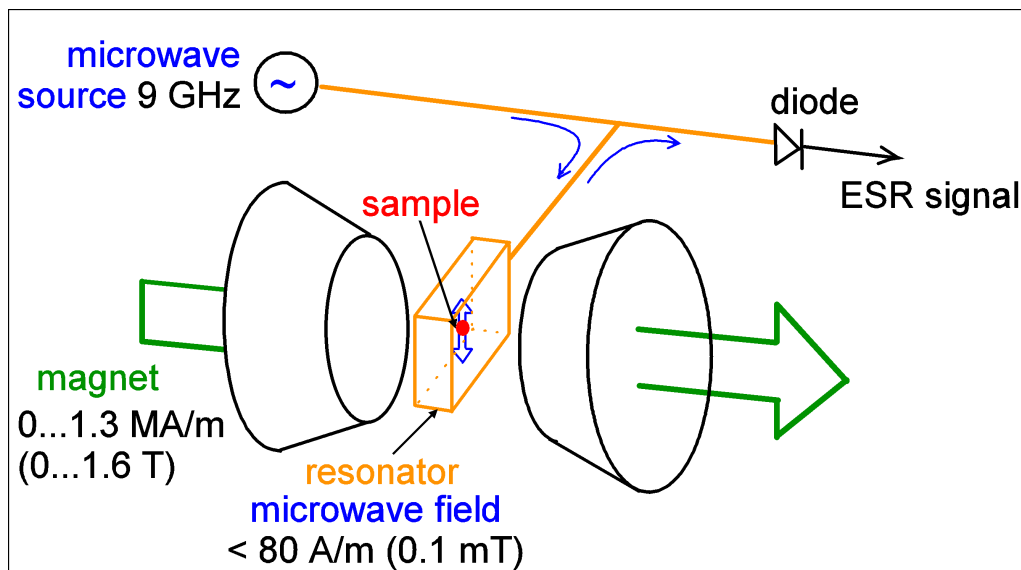


Abb. 4.4: Prinzipieller Messaufbau der Elektronenspinresonanz. Die Probe befindet sich in einem Hohlraum-Resonator in einem statischen externen Magnetfeld. Dieses hebt die energetische Entartung des Grundzustands auf. Senkrecht dazu wird ein Mikrowellenfeld auf die Probe eingestrahlt, welches magnetische Dipolar-Übergänge induziert.

Die Mikrowelle wird von einem Gunn-Oszillator [24] erzeugt und anschließend über einen Zirkulator zur Probe in den Hohlraum-Resonator (Bruker ER4102ST Standard-Resonator) geleitet. Die Mikrowellen-Frequenz wird so auf den Resonator eingestellt, dass im Nullfeld für alle Mikrowellen-Leistungen keine Reflektion statt findet (kritische Ankopplung).

Das statische Magnetfeld generiert ein Elektromagnet, dessen Pole seitlich des Resonators platziert sind. Er erlaubt magnetische Felder H von bis zu 1.43 MA/m (entspricht 1.8 T). Die Steuerung des Magneten übernimmt ein Bruker B-H 15 Feldcontroller.

Für ein ESR-Experiment wird nun das magnetische Feld kontinuierlich

durchgefahren, wobei in Abhängigkeit von g -Wert der Probe und Mikrowellen-Frequenz bei einem bestimmten Feldwert Resonanzabsorption in der Probe ermöglicht wird. Dadurch ändert sich die Ankopplung, und ein Anteil der Mikrowelle gelangt zurück zum Zirkulator. Er wird von dort an eine Diode weiter geleitet, die die Mikrowelle gleich richtet. Um diese Diode in ihrem Arbeitsbereich zu halten, wird zwischen Oszillator und Zirkulator ein Teil der Mikrowelle ausgekoppelt und vor der Diode wieder mit der reflektierten (von der Probe kommenden) Mikrowellen-Strahlung phasengleich zusammen geführt. Dadurch wird die Diode immer in einem linearen Bereich ihrer Charakteristik gehalten. Dieser Bereich sollte auch beim Durchfahren der Resonanz nicht verlassen werden, d.h. die Änderungen des Diodenstroms sollten dabei gering gegenüber dem Diodenstrom ausserhalb der Resonanz sein.

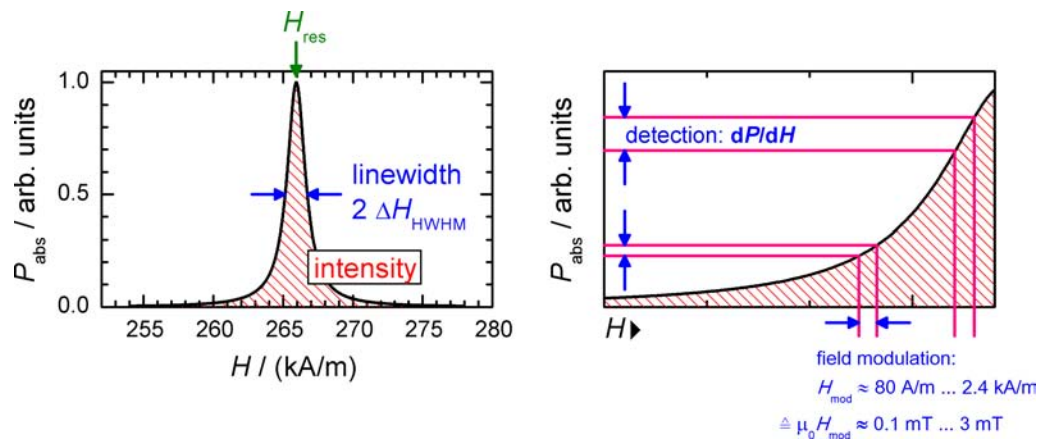


Abb. 4.5: Links: Typisches Lorentz förmiges Absorptions-Signal. Rechts: Ausschnitt aus der Absorptionskurve. Bei Verwendung der Lock-In-Technik wird das statische Magnetfeld mit einem Wechselfeld kleiner Amplitude moduliert. Der Lock-In-Verstärker misst dadurch die Änderung der absorbierten Leistung.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird üblicherweise die Lock-In-Technik angewendet. Dabei wird das statische Magnetfeld mit einem niederfrequenten Feld geringer Amplitude moduliert (vgl. Abb. 4.5), wodurch nicht mehr die absorbierte Leistung selbst, sondern deren Änderung vom Lock-In-Verstärker detektiert wird. Gemessen wird somit die Ableitung der absorbierten Leistung nach dem Magnetfeld. Gängige Modulationsparameter sind $f_{\text{mod}} = 100 \text{ kHz}$ ($T_{\text{mod}} = 10 \mu\text{sec}$) mit einer Amplitude von 80 A/m bis 800 A/m ($0.1 \text{ mT} \dots 1 \text{ mT}$), die kleiner als die Linienbreite sein sollte, um eine Übermodulation zu vermeiden. Die Modulation wird durch Spulen in der Resonatorwand erreicht. Die Zeitkonstante τ des Lock-In-Verstärkers sollte so gewählt sein, dass eine Integration über mindestens einige zehn (empfohlener Richtwert: 1000) Modulationsperioden erfolgt, d.h. $\tau \gg T_{\text{mod}}$. Die Sweepzeit, also die Zeit, die zum Aufnehmen eines Spektrums benötigt wird, hängt von der Anzahl n der Datenpunkte

und der Umwandlungszeit T_{conv} pro Datenpunkt (*conversion time*) ab: $T_{\text{sweep}} = n \cdot T_{\text{conv}}$. Diese Zeit gibt die Güte an, mit der die Auflösung zweier benachbarter Datenpunkte erfolgt: Ist sie kleiner als die Integrationszeit, so enthält ein Datenpunkt noch Anteile des Signals des vorherigen Punkts und verfälscht dadurch das Signal. Als Faustregel sollte die Umwandlungszeit viermal so groß wie die Integrationszeit gewählt werden [9].

Der Standard-Aufbau des am Lehrstuhl vorhandenen ESR-Spektrometers (Bruker E500) arbeitet mit einer X-Band³¹ Mikrowellenbrücke (Bruker ER041XG). Die typische Messfrequenz liegt hier bei etwa 9.35 GHz, wodurch eine $g = 2$ Resonanz bei einem Magnetfeld von 266 kA/m (0.33 T) auftritt. Höhere g -Werte entsprechen niedrigeren Magnetfeldern und sind dadurch oftmals schlecht auflösbar. Zu deren Untersuchung steht alternativ eine Q-Band Mikrowellenbrücke (Bruker ER051QG) zur Verfügung, die mit Frequenzen von etwa 35 GHz (Q-/Ka-Band³²) arbeitet. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben lagen durchwegs bei $g \approx 2$ und wurden daher allesamt im X-Band gemessen.

4.9. Auswertung der Spektren

Zur Bestimmung der ESR-Messgrößen wurde ein Computer-Programm³³ eingesetzt, das eine Anpassung der Parameter einer analytischen Funktion an die experimentellen Daten mittels Levenberg-Marquardt-Algorithmus³⁴ vornimmt. Als Funktion wurde die Ableitung einer Dyson-Linie nach dem externen Magnetfeld benutzt:

$$L_{\pm}(H) = A \cdot \frac{\pm \alpha \cdot \left[(H \mp H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2 \right] - 2 \cdot [\Delta H \pm \alpha (H \mp H_{\text{res}})] \cdot (H \mp H_{\text{res}})}{\left[(H \mp H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2 \right]^2} \quad (44)$$

L_{+} beschreibt die Resonanz bei positivem Resonanzfeld, L_{-} die Gegenresonanz bei $-H_{\text{res}}$. In der Formel sind α der Asymmetrie-Parameter (D/A-Verhältnis), ΔH die HWHM³⁵

³¹ X-Band: 8.2 GHz ... 12.4 GHz

³² Ka-Band: 26.5 GHz ... 40 GHz, Q-Band: 33 GHz ... 50 GHz

³³ Die Fit-Funktionalität ist ein Bestandteil des Programms *MeasurementCommander*, das in Anhang A. vorgestellt wird.

³⁴ Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen Fit-Funktion und Daten. Die Funktionsweise wird in Abschnitt A.6.5.5. (ab S. 172) kurz erläutert.

³⁵ Halbwertsbreite (half width at half maximum)

Linienbreite und H_{res} das Resonanzfeld. Die Amplitude ist abhängig von Masse, g -Wert und Suszeptibilität der Probe, dem Resonanzfeld, sowie apparativen Einstellungen Q_{exp} ³⁶:

$$A \sim m_{\text{sample}} H_{\text{res}}^2 g \chi_0 Q_{\text{exp}} \quad . \quad (45)$$

Ferner steht die HWHM-Linienbreite mit der Peak-to-Peak-Linienbreite über

$$\Delta H_{(\text{HWHM})} = \Delta H_{(\text{PP})} \cdot \sqrt{3}/2 \quad (46)$$

in Beziehung.

Für den Untergrund wurde eine zum Feld lineare Funktion

$$B(H) = m \cdot H + c \quad (47)$$

benutzt. Sie berücksichtigt einen eventuellen constanten Offset des Lock-In-Verstärkers sowie den Mikrofonie-Effekt. Dabei kann — bedingt durch Wechselwirkung der Modulation des statischen Felds mit dem Feld selbst — der Resonator in Schwingungen versetzt werden. Mit wachsendem Feld nimmt diese Wechselwirkung zu und die Mikrofonie verläuft näherungsweise linear zum statischen Feld.

Im einfachsten Fall diene somit

$$f(H) = L_+(H) + L_-(H) + B(H) \quad (48)$$

als zu Grunde liegende Fit-Formel.

Zur Beschreibung von Hyperfein-Aufspaltungen wurde eine Serie von 6 äquidistanten Dyson-Linien ohne Asymmetrie benutzt:

$$F(H) = \sum_{i=-2}^3 L_+(H, H_{\text{res}} = H_{\text{center}} + (i - 1/2) \cdot \delta H, \alpha = 0) \quad (49)$$

³⁶ Für den Faktor Q_{exp} gilt beim E500 Spektrometer: Eine Abschwächung der Mikrowellen-Leistung oder des Receiver Gains (Verstärkungsleistung des Lock-In) um 10 dB führt jeweils zu einer Verringerung der Amplitude um den Faktor $\sqrt{10}$. Die Verdopplung der Modulations-Amplitude oder der Conversion Time (Integrationszeit für einen Datenpunkt) bewirkt jeweils eine Verdopplung der Amplitude.

Hierbei weisen alle Einzellinien der Hyperfein-Struktur dieselbe Linienbreite ΔH und Amplitude A auf. Das Resonanzfeld je zweier benachbarter Linien unterscheidet sich um die *Hyperfein-Constante* δH . Der Schwerpunkt der Struktur liegt bei H_{center} .

Als allgemeine Fit-Funktion ergibt sich eine Superposition aus Untergrund, einer oder mehrerer Dyson-Linien, sowie bis zu einer Hyperfein-Struktur:

$$f(H) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=\pm} L_j(H, H_{\text{res},i}, \Delta H_i, \alpha_i, A_i) + B(H) \quad [+F(H)] \quad (50)$$

5. Magnetismus in MCM Nanostrukturen

Dieses Kapitel gliedert sich nach den untersuchten Systemen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und MnS . Zu jedem System werden Spektren, Linienbreite, ESR-Intensität und Suszeptibilität vorgestellt und diskutiert. Bei den Mischreihen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ lagen jeweils Proben nomineller Mn Konzentrationen 1 %, 5 %, 10 %, 20 % und 30 % mit Porendurchmessern von 3 nm, 6 nm und 9 nm vor.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Legenden nicht in jeder Abbildung wiederholt. Die Graphen folgen jedoch folgender Systematik: Quadrate (\square) kennzeichnen Daten der 3 nm Poren; Rauten (\diamond) und Kreise (\circ) stehen für Ergebnisse der 6 nm bzw. 9 nm Drähte. Die Mn Konzentration kann – sofern sie nicht als eine der Koordinatenachsen verwendet wird – der Farbcodierung entnommen werden: **blau** steht für die niedrigste Konzentration (1 % Mn). Zunehmendem Mn Gehalt wurden die Farben **cyan** (5 %), **grün** (10 %), **orange** (20 %) und **rot** (30 %) zugeordnet.

5.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

5.1.1. Spektren

Zum Einstieg in die Diskussion der Elektronenspinresonanz Ergebnisse soll zunächst eine Betrachtung der Spektren erfolgen. Sie sind für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abb. 5.1 gezeigt, wurden jeweils bei 4 K aufgenommen und für die Abbildung auf gleiche Amplitude normiert; sie sind also bezüglich ihrer relativen Intensitäten nicht miteinander vergleichbar.

Die Spektren bestehen aus einer breiten Lorentz förmigen Linie und zeigen eine Hyperfein-Struktur mit sechs scharfen Hyperfein-Linien. Der erwartete g -Wert liegt für Mn^{++} bei $g = 2$, was bei der eingestellten Mikrowellen-Frequenz $f = 9.47 \text{ GHz}$ zu einem Resonanzfeld $H_{\text{res}} = 269 \text{ kA/m}$ (338 mT) führt (Gleichung (19)). I.W. zeigen auch beide Bestandteile der Spektren diese Resonanzposition, wobei allerdings in der Auswertung geringe Abweichungen von $g = 2$ beobachtet werden. Darüber hinaus lassen sich keine weiteren Resonanzen erkennen, sodass Verunreinigungen, Fremdphasen oder Mn in anderweitiger Valenz ausgeschlossen werden können.

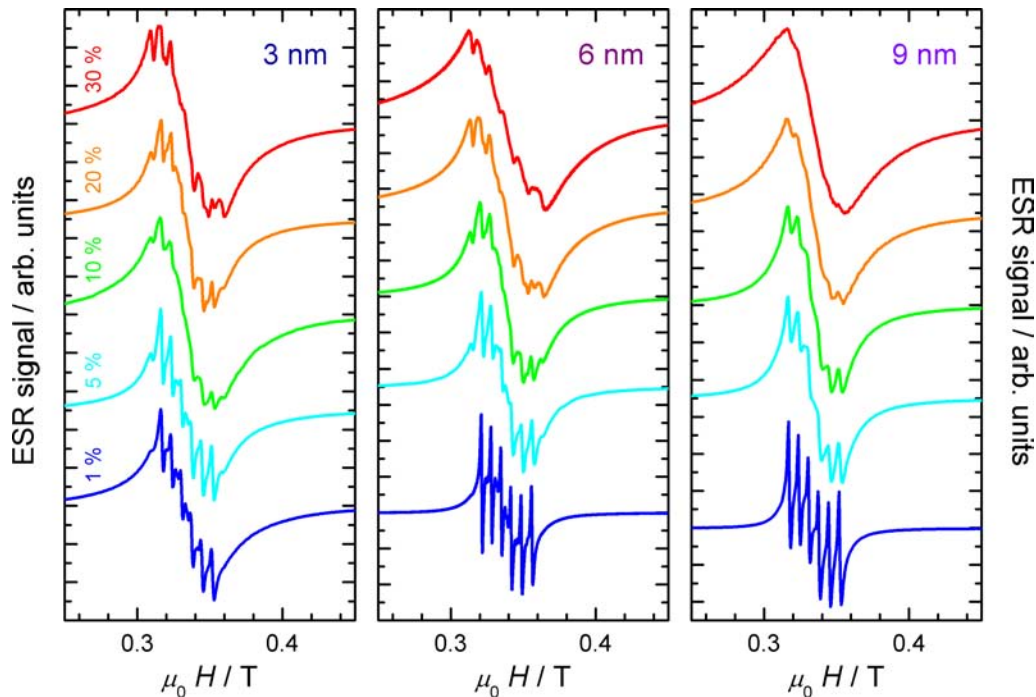


Abb. 5.1: ESR-Spektren der Mischreihe $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei 4 K. Von oben nach unten: abnehmende Mn-Konzentration. Von links nach rechts: zunehmender Porendurchmesser. Die Spektren sind Lorentz förmig und von einer Mn Hyperfein-Struktur überlagert, deren Anteil mit Zunahme der Mn-Konzentration geringer wird.

5.1.2. Untersuchung der Hyperfein-Struktur

Die Hyperfein-Struktur kommt durch die Wechselwirkung des Elektronenspins ($s = 5/2$) der ungepaarten $3d^5$ Elektronen mit dem Kernspin ($i = 5/2$) des Mn^{++} Kerns zu Stande. Die sechs Linien entstehen aus den erlaubten magnetischen Dipolar-Übergängen zweier benachbarter elektronischer Niveaus ($\Delta m_S = \pm 1$) mit jeweils einem der sechs Kernspin-Niveaus. Dabei erfolgt keine Änderung des Kernspins ($\Delta m_I = 0$) (s. dazu Kapitel 4.7. ab S. 66). Der Abstand der Hyperfein-Linien beträgt hier 5.6 kA/m (7.0 mT), was einer Hyperfein-Energie von $0.130 \cdot 10^{-24} \text{ J}$ (0.81 μeV) entspricht.

Außerdem sieht man (für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abb. 5.2 links oben vergrößert dargestellt) in den niedrig dotierten Proben zusätzliche Schultern bei leicht niedrigerem Magnetfeld, die für die Hyperfein-Struktur nicht erwartet werden. Dabei handelt es sich um verbotene Übergänge, bei denen sowohl eine Änderung des Elektronen- als auch des Kernspins statt findet. Solche sind charakteristisch für Mn^{++} Ionen, die tetraedrisch in eine Zn Umgebung der Zinkblende Struktur eingebettet sind. In einem Wurtzit Kristall wären diese Übergänge stärker ausgeprägt [30] und mit den Linien der erlaubten Übergänge

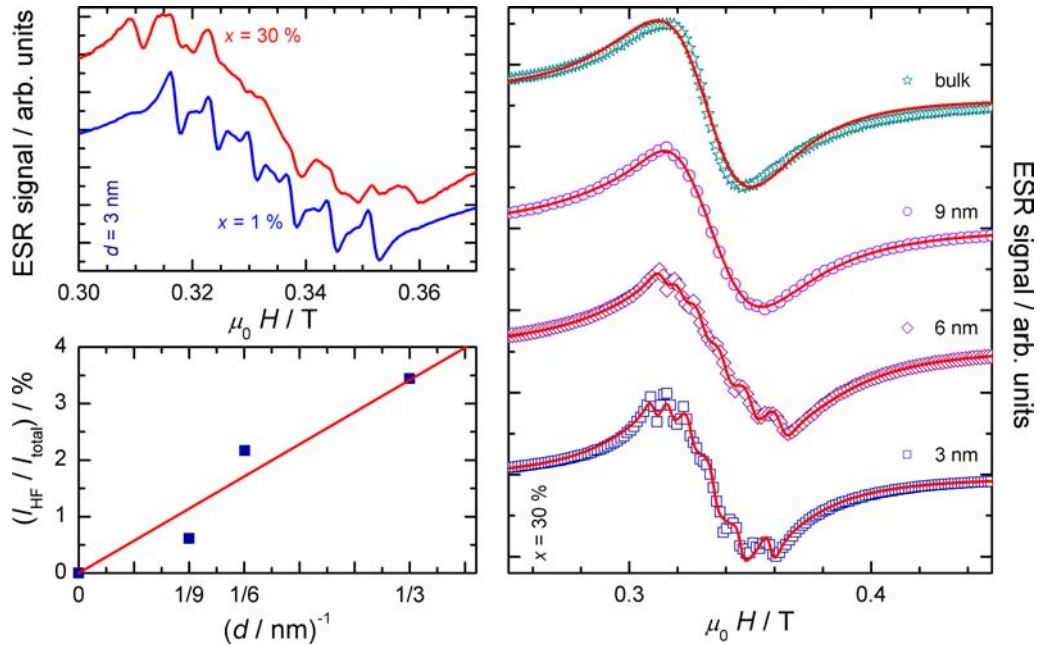


Abb. 5.2: Hyperfein-Struktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei 4K. Links oben: Ausschnitt aus den ESR Spektren mit 1% Mn (unteres Spektrum), wo eine Hyperfein-Konstante von 70mT mit verbotenen Übergängen beobachtet wird, und 30% Mn mit einer breiteren Hyperfein-Struktur (jeweils 3 nm Porendurchmesser). Rechts: ESR Spektrum in Bulk $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{S}$ (oberstes Spektrum) im Vergleich zu den Spektren in MCM mit Porendurchmessern von (v.o.n.u.) 9 nm, 6 nm und 3 nm. Bei letzteren betrug die Mn Konzentration 30 %. Die durchgezogenen Linien markieren jeweils den Fit. Links unten: Verhältnis der Intensität der Hyperfein-Struktur zur Gesamt-Intensität in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Der Mn Gehalt entspricht jeweils demjenigen in der rechten Abbildung. Die Linie entspricht einem Fit proportional zu $1/d$.

vermischt. Zumindest die Proben mit einem Mn Gehalt von 1 % können daher in allen Fällen als Zinkblende Struktur identifiziert werden.

Darüber hinaus dominiert bei den hoch dotierten Proben ($x = 30\%$) eine breitere Hyperfein-Struktur mit einer Energie von $0.171 \cdot 10^{-24} \text{J}$ (7.3 kA/m; 9.2 mT). Sie ist nicht mit der Wurtzit Struktur korreliert: Zwar weisen die Zinkblende und die Wurtzit Struktur auf Grund ihrer unterschiedlichen Mn Bindungen unterschiedliche Hyperfein-Konstanten auf, doch liegen diese mit $A_{\text{HF}} = 0.127 \cdot 10^{-24} \text{J}$ bzw. $A_{\text{HF}} = 0.129 \cdot 10^{-24} \text{J}$ zu nah beieinander [52], um die Änderung erklären zu können.

Es ist daher anzunehmen, dass die unterschiedlichen Strukturbreiten durch unterschiedlich gebundene Mn Ionen zu Stande kommen. In niedriger Konzentration sind die Mn Ionen magnetisch verdünnt, d.h. die Wechselwirkungen der Ionen

untereinander sind gering, sodass eine Mn Hyperfein-Struktur sichtbar wird. Zu höheren Konzentrationen hin sorgt die Austausch-Wechselwirkung für eine Verschmierung der Einzellinien, was zu einer breiten Gesamtlinie führt. Allerdings verbleiben einzelne Mn Ionen an den Wänden der Poren, die dort mangels nächster Nachbarn ebenfalls "magnetisch verdünnt", aber anders gebunden sind. Sie zeigen daher eine andere, breitere Hyperfein-Constante. Die Tatsache, dass ihr Wert nahe am Literaturwert $0.176 \cdot 10^{-24} \text{J}$ (vgl. Abschnitt 4.7.), der sich auf freie Mn Atome bezieht, liegt, spricht dafür, dass hier schwach gebundene Ionen beteiligt sind.

Ein weiteres Indiz dafür ergibt sich, wenn eine Abschätzung der Intensitäten vorgenommen wird. Unter der Annahme Röhren förmiger (zylindrischer) Poren³⁷ gilt für das Volumen einer Zylinderschale

$$V_{\text{surface}} \sim S \cdot \Delta r = 2\pi r l \cdot \Delta r \quad (51)$$

und für das gesamte Volumen einer Röhre

$$V_{\text{total}} \sim \pi r^2 \cdot l \quad (52)$$

Dabei sind S die Oberfläche der Pore, r ihr Radius, l deren Länge und Δr die Dicke der Zylinderschale. Die Volumina verhalten sich wie

$$\frac{V_{\text{surface}}}{V_{\text{total}}} \sim \frac{1}{r} \quad (53)$$

Damit ergibt sich auch für das Intensitätsverhältnis von breiter Hyperfein-Struktur zur Gesamt-Intensität des Spektrums eine Proportionalität zu $1/r$.

In der Auswertung der Daten wurde hierzu das Verhältnis der Intensität der breiten Hyperfein-Struktur zur Gesamt-Intensität des Spektrums bestimmt und gegen den reziproken Porendurchmesser aufgetragen (Abb. 5.2 links unten). Durch den Fit der Spektren ist diese Trennung möglich. Als Mn Konzentration wurde hierfür 30% gewählt, da die breitere Hyperfein-Struktur hier am besten ausgeprägt ist. Lediglich für den Vergleich mit Bulk wurde eine 20% Probe verwendet; es war keine Bulk Probe mit höherer Konzentration verfügbar.

Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses proportional zu $1/r$ ist im Rahmen der Mess- und Auswerte-ungenauigkeit klar zu erkennen. Dies bestätigt die These, dass diese Hyperfein-Struktur durch Oberflächen-Ionen hervorgerufen wird und nicht etwa auf der Präsenz von Mn auf Zwischen-Gitterplätzen beruht.

³⁷ Das Gesagte gilt prinzipiell auch bei der Annahme kugelförmiger Partikel; die Volumina verlaufen dann proportional zu r^2 und r^3 und verhalten sich insgesamt ebenfalls wie $1/r$.

5.1.3. Intensität I: Der Curie-Weiss-Parameter

Die Auswertung der ESR-Intensität beschränkt sich quantitativ auf eine Curie-Weiss-Auswertung, da eine Normierung der Intensität nicht erfolgt ist. Dies liegt daran, dass aus der Probenmasse nicht auf die tatsächliche Menge des enthaltenen magnetischen Halbleiters geschlossen werden kann, weil der Füllgrad nicht genau bekannt ist. Sie wurden insofern vergleichbar gemacht, indem die inverse Intensität auf jeweils dieselbe Steigung im Hochtemperatur-Bereich normiert wurde. Die gezeigten Daten können somit als auf einer Skala der Form *(inverse) Suszeptibilität pro Stoffmenge Mn* aufgetragen aufgefasst werden.

Die reziprok aufgetragenen Intensitätsdaten sind in den Abb. 5.3 und 5.4 gezeigt (Datenpunkte). Man erkennt bereits, dass — wie schon zuvor bei den Spektren — zwei Bestandteile zur Suszeptibilität beitragen: Bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 K verlaufen die Daten Curie-Weiss-artig, während sie unterhalb dieser Temperatur davon abweichen und in ein Curie-Gesetz übergehen. Dabei setzt sich jedoch nicht einfach das Curie- gegen das Curie-Weiss-Verhalten durch — die beiden Gesetze lösen sich vielmehr gegenseitig in der Nähe des Knicks ab. Dieses Verhalten wird an späterer Stelle noch ausführlicher besprochen werden (siehe dazu Abschnitt 5.1.5. ab S. 98).

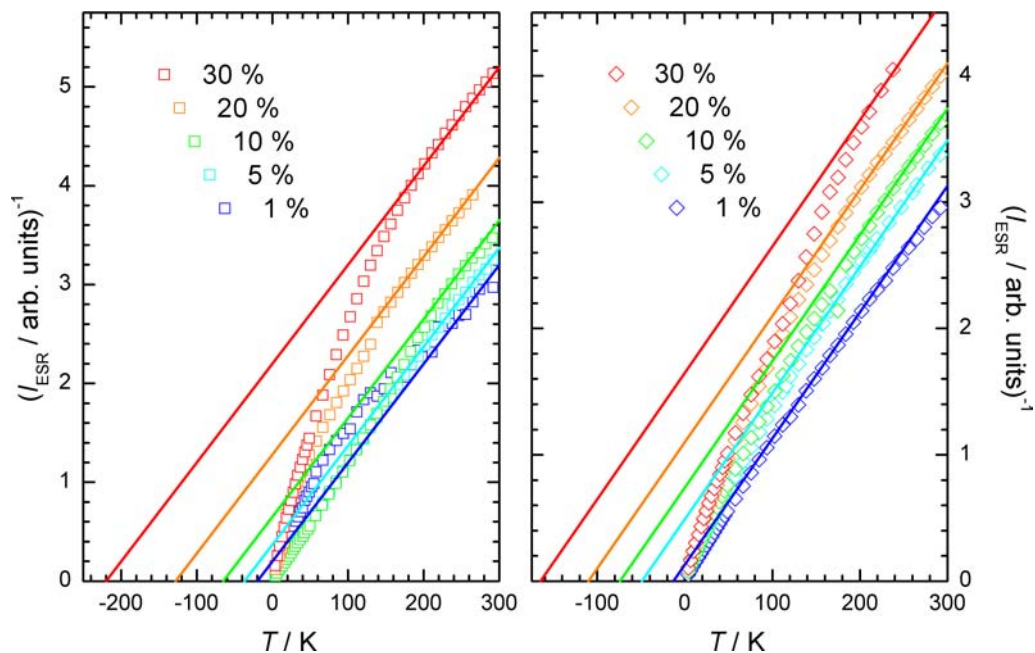


Abb. 5.3: Inverse ESR-Intensität in 3 nm (links) und 6 nm (rechts) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Poren. Die durchgezogenen Linien entsprechen Curie-Weiss-Anpassungen im Hochtemperatur-Bereich.

Die Beobachtung eines Curie-Weiss-Verhaltens mit fast verschwindender Curie-Weiss-Temperatur ist ein Anzeichen für isolierte, schwach gekoppelte Mn^{++} Spins. Da es nicht nur in den 3 nm Poren, sondern auch in den Proben mit größeren Durchmessern auftritt, kommt ein reiner Oberflächen-Effekt — wie bei den Hyperfein-Strukturen — nicht in Frage. Der ausgeprägte Übergang in ein zweites Curie-Weiss-Verhalten deutet vielmehr darauf hin, dass die Ursache in der Temperatur zu suchen ist.

Wahrscheinlich ist es so, dass ein Anteil aller Spins bei niedrigen Temperaturen Cluster bildet [23, 47, 55]. Dabei bildet sich auf Grund der Nächst-Nachbar Austausch-Wechselwirkung eine kurzreichweitige Ordnung aus, die dazu führt, dass beispielsweise zwei benachbarte Mn Ionen antiferromagnetisch zu einem Cluster — nachfolgend als Dimer³⁸ bezeichnet — gekoppelt werden. Der Gesamtspin in einem solchen Dimer löscht sich zu $s = 0$ aus. Da nicht alle Spins in diesen Verbund integriert sind, sondern stets nur einige lokale, bleiben ungepaarte, isolierte Spins übrig. Sie erfahren einen verringerten Austausch und können — ähnlich wie diejenigen an der Porenoberfläche — als "schwach gebunden" betrachtet werden. Mangels nächster Nachbarn ist ihr Curie-Weiss-Parameter stark reduziert und liegt nahe 0 K.

Ähnlich wie bei langreichweitiger magnetischer Ordnung existiert eine Übergangstemperatur, bei der die thermische Energie groß genug ist, um Dimere aufzubrechen. Da nicht alle Cluster vollständig identisch sind, sondern etwa auch die Existenz von Clustern, die aus drei oder vier Ionen bestehen, denkbar ist, gibt es nicht nur eine exakte Übergangstemperatur, sondern eher eine Verteilung mehrerer Temperaturen, d.h. einen Übergangsbereich. Oberhalb davon tragen die zuvor dimersierten Spins plötzlich zum Magnetismus bei. Zwischen ihnen wirkt die normale Austausch-Wechselwirkung. Zusätzlich verändert sich der Austausch auf die zuvor isolierten Spins; sie erfahren nun ebenfalls die normale Kopplung. Es ergibt sich dadurch ein paramagnetisches System, das auf Grund der Wechselwirkungen einen deutlich von Null verschiedenen Curie-Weiss-Wert besitzt.

Die Temperaturabhängigkeit kann nun so verstanden werden, dass die Existenz isolierter Spins bei tiefen Temperaturen einen Beitrag

$$I_{\text{ESR},0} = \frac{c_0}{T - \theta_0} \quad (54)$$

verursacht, der vorallem bei tiefen Temperaturen vorherrscht, wohingegen die Gesamtheit des (nicht dimersierten) Systems bei hohen Temperaturen zu einem zweiten Beitrag

$$I_{\text{ESR},\infty} = \frac{c_\infty}{T - \theta_\infty} \quad (55)$$

³⁸ Dabei handelt es sich nicht um Dimere als Teilgruppe der Polymere im chemischen Sinn.

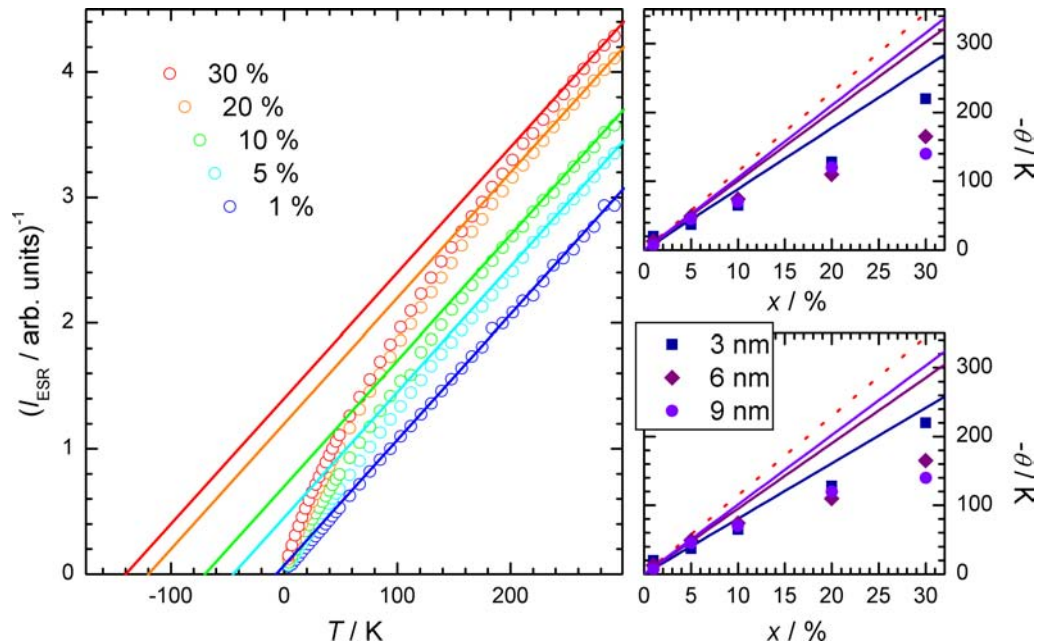


Abb. 5.4: Links: Inverse ESR-Intensität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 9 nm MCM Proben. Die durchgezogenen Linien markieren die Curie-Weiss-Anpassungen im Hochtemperatur-Bereich. Rechts: Curie-Weiss-Temperatur in Abhängigkeit von Porendurchmesser und Mn Konzentration (jeweils Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien stammen aus der Simulation der Curie-Weiss-Temperatur gemäß Gleichung (63) und wurden im rechten oberen Diagramm als Draht-artig ($\delta = 2$), im rechten unteren Bild als kugelförmig ($\delta = 3$) angenommen. Die gepunktete Linie entspricht beide Male der Simulation als Bulksystem nach Gleichung (57).

führt. Zwischen beiden Grenzen liegt ein von der Temperatur abhängiger Übergang. Seine Beschreibung erfolgt an späterer Stelle (s. Abschnitt 5.1.5. ab S. 98). Zunächst soll das Augenmerk auf die Curie-Weiss-Temperatur gelegt werden.

Die interessante Curie-Weiss-Temperatur ist nicht die der isolierten Spins, sondern die des Gesamt-Systems. Daher wurden bei den reziprok aufgetragenen Intensitätsdaten die Curie-Weiss-Auswertungen im Hochtemperatur-Bereich, d.h. bei Temperaturen zwischen etwa 150 K ... 200 K und Raumtemperatur, vorgenommen (Abb. 5.3 und 5.4). Hieraus wurde der Curie-Weiss-Wert in Abhängigkeit von Porendurchmesser und Mn Gehalt ermittelt. Er ist in den beiden rechten Graphen von Abb. 5.4 gezeigt. Dieser Wert ist sehr sensitiv gegen bereits kleine Änderungen der Steigung der Curie-Weiss-Geraden. Seine Werte sind daher mit einem z.T. nicht unerheblichen Fehler behaftet, wie auch bereits in den beiden Abbildungen erkennbar ist.

Im direkten Vergleich der verschiedenen Porendurchmesser (Abb. 5.4 rechts oben)

zeigt sich, dass die Curie-Weiss-Temperatur nur schwach vom Porendurchmesser abhängt. Mit zunehmender Mn Konzentration erfolgt dagegen ein linearer Anstieg der Curie-Weiss-Temperatur.

Reines MnS zeigt ein θ von -932 K (β Modifikation, hexagonale Struktur) oder -465 K (α -MnS). Skaliert man diese Temperatur linear nach unten, so ergibt sich bei 30% ein Wert von -280 K bzw. -140 K. Dies entspricht auch dem Bereich, in dem die Curie-Weiss-Temperaturen von $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{S}$ beobachtet werden und liefert – neben den optischen Daten – ein weiteres Indiz dafür, dass die Einlagerung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in MCM Poren im untersuchten Konzentrationsbereich kaum Einfluss auf die Nächst-Nachbar Austausch-Wechselwirkung hat.

In der paramagnetischen Phase ist die Curie-Weiss-Temperatur ein Maß für die Art und die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Mn Spins. In Mean-Field-Approximierung lässt sie sich für einen magnetisch verdünnten II-VI Halbleiter berechnen [56]:

$$\theta(x) = \frac{2}{3} s(s+1) x \sum_p \frac{J_p z_p}{k_B} \quad (56)$$

Dabei ist die Summe der p -nächsten (nächsten, übernächsten, etc.) Nachbarn zu bilden. Ferner sind J_p die Austausch-Constante zu den p -nächsten Nachbarn und z_p deren Anzahl. Betrachtet man nur die nächsten und übernächsten Nachbarn, so wird Gleichung (56) zu

$$\theta(x) = \frac{2x}{3k_B} s(s+1) \cdot (J_{nn} z_{nn,b} + J_{nnn} z_{nnn,b}) = \frac{2x}{3k_B} s(s+1) \cdot (12J_{nn} + 6J_{nnn}) \quad (57)$$

In Bulksystemen gibt es dabei 12 nächste und 6 übernächste Nachbarn. Dies gilt sowohl für die Zinkblende- als auch für die Wurtzit-Struktur. Ferner sind J_{nn} und J_{nnn} die Austausch-Integrale der nächsten und übernächsten Nachbarn. Ihre Werte lassen sich der Literatur entnehmen [54]: $J_{nn}/k_B = -16.1$ K und $J_{nnn}/k_B = -0.6$ K. Zusammen mit dem Mn^{++} Spin $s = 5/2$ erhält man damit eine quantitative Abschätzung der Curie-Weiss-Temperatur, die allerdings noch keine Effekte durch die Einlagerung in MCM berücksichtigt. Sie ist in Abb. 5.4 durch die gepunktete Linie dargestellt.

Um eine bessere Beschreibung der Situation in den Nanodrähten zu erhalten, ist es erforderlich, das eingelagerte Material in zwei Bestandteile zu trennen: ein Oberflächennahes Volumen V_s und ein Bulkvolumen $V_b = V - V_s$. Die beiden Volumina müssen für die nächsten und übernächsten Nachbarn getrennt berechnet werden, da sie unterschiedliche

Längenskalen besitzen. Zur Vereinfachung wird die Wurtzit Struktur nachfolgend durch die Zinkblende Struktur approximiert. Bei ihr beträgt der Abstand zu den nächsten und übernächsten Nachbarn

$$d_{nn} = a_0/\sqrt{2} \quad (58)$$

$$d_{nnn} = a_0 \quad (59)$$

Dabei ist a_0 die Gitterconstante. Ihr Wert liegt bei etwa 0.55 nm in ZnS. Damit lässt sich das Oberflächen-Volumen quantifizieren:

$$V_{nn,s} = V \cdot \left(1 - \frac{(d - 2d_{nn})^\delta}{d^\delta} \right) \quad (60)$$

$$V_{nnn,s} = V \cdot \left(1 - \frac{(d - 2d_{nnn})^\delta}{d^\delta} \right) \quad (61)$$

Der Dimensionsparameter δ erlaubt hierin die Variation des Modells. $\delta = 2$ beschreibt unendlich ausgedehnte dünne Drähte mit dem Durchmesser d . Setzt man $\delta = 3$, so lassen sich kugelförmige Nanopartikel simulieren, die einen Durchmesser d besitzen. Dies kann etwa für nicht vollständig gefülltes MCM nützlich sein. In beiden Fällen entspricht d im Idealfall dem Durchmesser der MCM Poren.

Die Anzahl der (über)nächsten Nachbarn wird der Einfachheit halber durch die Hälfte des jeweiligen Bulkwerts angenähert. Damit ergibt sich folgende Approximation für den Curie-Weiss-Parameter in den Nanodrähten:

$$\theta(x, d) = \frac{2x}{3k_B} s(s+1) \cdot \frac{1}{V} \cdot (J_{nn} (V_{nn,b} z_{nn,b} + V_{nn,s} z_{nn,s}) + J_{nnn} (V_{nnn,b} z_{nnn,b} + V_{nnn,s} z_{nnn,s})) \quad (62)$$

$$= \frac{-35x}{6} \left[96.6 \text{ K} \cdot \left(\frac{(d - 0.78 \text{ nm})^\delta}{d^\delta} + 1 \right) + 1.8 \text{ K} \cdot \left(\frac{(d - 1.1 \text{ nm})^\delta}{d^\delta} + 1 \right) \right] \quad (63)$$

Hierin wurde $s = 5/2$, $J_{nn} = -16.1 \text{ K}$, $J_{nnn} = -0.6 \text{ K}$, $z_{nn,b} = 12$, $z_{nnn,b} = 6$, $z_{nn,s} = 6$, $z_{nnn,s} = 3$, $d_{nn} = 0.39 \text{ nm}$ und $d_{nnn} = 0.55 \text{ nm}$ eingesetzt.

Auf diese Weise erhält man drei theoretische Modelle, die den Curie-Weiss-Parameter beschreiben: eines auf Basis von Gleichung (57) als Bulk-Modell, sowie zwei weitere aus Gleichung (62), die mit den Werten $\delta = 2$ und $\delta = 3$ Draht-artige bzw. kugelförmige

Nanostrukturen beschreiben. Abb. 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Modelle. Die gepunktete Linie in den beiden rechten Graphen von Abb. 5.4 entspricht der Bulk-Simulation und liefert — wie erwartet — deutlich zu hohe Curie-Weiss-Temperaturen.

Für die Draht- und Kugel-artigen Strukturen ergeben sich — auf Grund der Abhängigkeit vom Porendurchmesser — jeweils drei Plots, die in Abb. 5.4 rechts oben bzw. rechts unten dargestellt sind. Sie liefern eine deutlich bessere Beschreibung der experimentellen Ergebnisse, wobei die Simulation als kugelförmige Teilchen nochmals geeigneter ist. Bei letzterer fällt auf, dass die Daten der 3 nm Poren fast exakt durch das Modell beschrieben werden, wohingegen bei den 6 nm und 9 nm Proben größere Abweichungen auftreten. Hierbei muss man jedoch bedenken, dass mit zunehmendem Porendurchmesser nicht nur Nanopartikel existieren, deren Größe exakt diesem Durchmesser entspricht, sondern auch alle Partikelgrößen, die kleiner als der Porendurchmesser sind, vorkommen können. Solche tragen mit einer betragsmäßig niedrigeren Curie-Weiss-Temperatur zu deren Gesamtwert bei. Der Effekt ist in den 3 nm Poren am geringsten, sodass diese durch das Modell auch am besten beschrieben werden.

In den Proben mit 30% Mn Gehalt beobachtet man auch den — im Vergleich zu den niedriger dotierten Proben — umgekehrten Trend, dass der Curie-Weiss-Parameter mit zunehmendem Porendurchmesser *sinkt*. Dies lässt sich durch einfache Modelle nicht erklären, jedoch besteht die Möglichkeit, dass sich bei der Präparation dieser drei Proben voneinander abweichende Stöchiometrien ergeben haben, also die reale Mn Konzentration niedriger als die nominell vermutete Konzentration ist. Auch sind sicherlich Fehler in der Auswertung der Curie-Weiss-Geraden vorhanden, was durch Hochtemperatur-Messungen nachprüfbar wäre. Da die Proben jedoch empfindlich auf höhere Temperaturen reagieren und unklar ist, ob und welche chemischen Umwandlungen dort statt finden können, wurde hierauf verzichtet.

5.1.4. Linienbreite

Die Linienbreiten sind — getrennt nach den drei Porendurchmessern — in den Abb. 5.5 und 5.6 dargestellt. Bis auf eine Ausnahme (1% Mn in den 3 nm Poren) sind alle Linienbreiten stark Austausch verschmälert und zeigen eine Anomalie in Form eines Knicks bei etwa 30 K. Unterhalb von 10 K steigen die Breiten stark an, bleiben jedoch für alle Temperaturen auf einem endlichen Wert. Keine der Proben zeigt Anzeichen einer Spinglas-Phase.

Eine quantitative Beschreibung der Linienbreiten soll nun zunächst für die Konzentrationsabhängigkeiten bei tiefer Temperatur (ca. 10 K) und bei Raumtemperatur erfolgen. Im Anschluss daran wird die Temperatur-Abhängigkeit diskutiert.

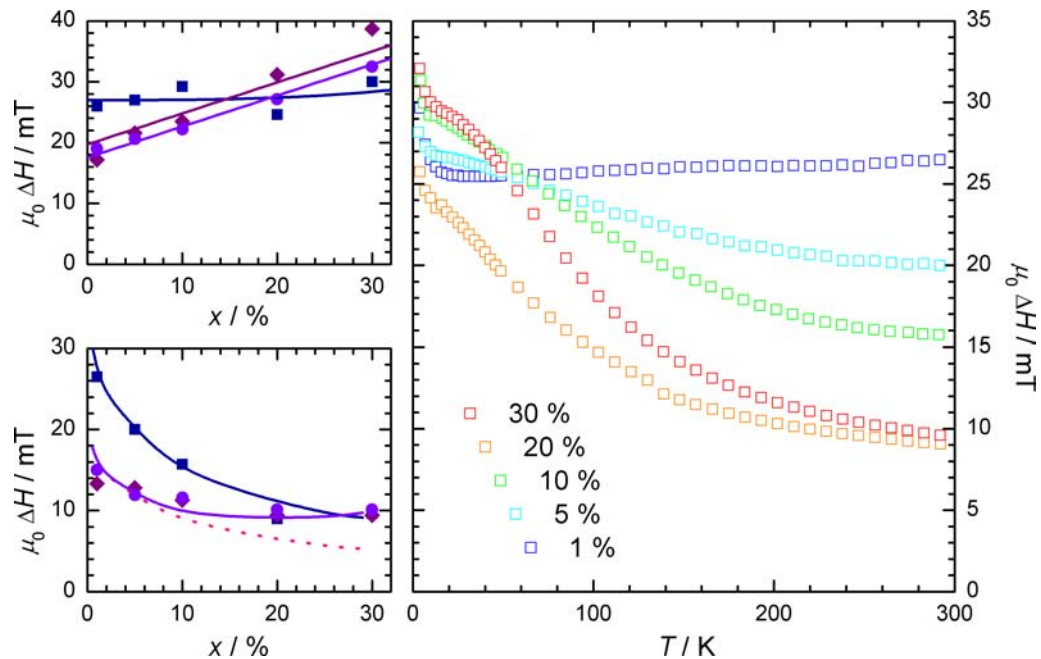


Abb. 5.5: Rechts: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in 3 nm MCM ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$). Links: Abhängigkeit der Linienbreite von der Mn Konzentration bei niedriger (10 K; oben) und hoher Temperatur (290 K; unten), jeweils für verschiedene Durchmesser der Nanostrukturen (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien basieren auf theoretischen Modellen, die in den Abschnitten 5.1.4.1. (ab S. 83) und 5.1.4.2. (ab S. 86) erklärt werden. Die gepunktete Linie entspricht einer theoretischen Berechnung aus [33].

5.1.4.1. Tieftemperatur-Betrachtung

Die Tieftemperatur-Linienbreite wird i.W. durch zwei Beiträge dominiert: einen constanten und einen von der Konzentration abhängigen Beitrag. In den constanten Anteil geht neben der Kristallfeld-Wechselwirkung auch die Hyperfein-Wechselwirkung ein. Sie gibt eine bestimmte Breite der Linie vor, die unabhängig von der Konzentration der Mn Ionen ist. Daneben existiert eine Abhängigkeit vom Mn Gehalt, die vorallem durch Dipolar-Wechselwirkungen bestimmt wird. Hierbei werden durch Wechselwirkung der Dipolarfelder der Spins lokale Fluktuationen der Resonanzfelder hervor gerufen, was zu einer Verschmierung der Hyperfein-Struktur und Verbreiterung der Linie führt. Fehlt diese Wechselwirkung, sind also alle Mn-Spins unabhängig voneinander, lässt sich eine reine Hyperfein-Aufspaltung ohne darunter liegender breiter Lorentz-Verteilung beobachten. Wechselwirken dagegen die Mn-Spins stark miteinander, so wird im umgekehrten Fall die Hyperfein-Struktur zu einer breiten Linie verwaschen.

Die Abhängigkeit der Linienbreite vom Mn Gehalt ist im oberen linken Graph von

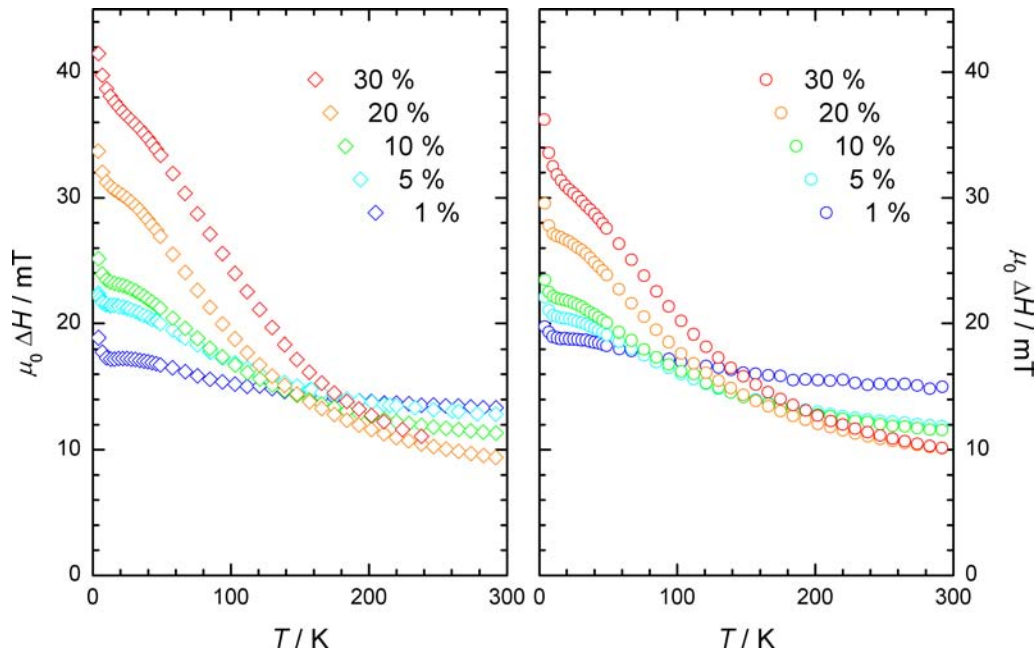


Abb. 5.6: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Nanodrähten mit 6 nm (links) und 9 nm (rechts) Durchmesser.

Abb. 5.5 dargestellt.

Für die 3 nm Poren besitzt die Linie für alle Konzentrationen praktisch dieselbe Breite. Ihr Wert liegt bei etwa 21.8 kA/m (27.4 mT). Er resultiert aus Hyperfein- und Kristallfeld-Wechselwirkung. In den Poren mit Durchmessern von 6 nm und 9 nm ist dieser Anteil schwächer: Eine Extrapolation der Linienbreite auf $x = 0$ liefert einen Wert von etwa 13.5 kA/m ... 14.4 kA/m (17 mT ... 18 mT). Da sich die Hyperfein-Wechselwirkung nicht geändert haben kann, käme in Frage, dass der Einfluss des Kristallfelds in den 3 nm Poren stärker als in den übrigen Proben ist. Es ist aber auch möglich, dass dieser Unterschied durch die Austausch-Wechselwirkung hervorgerufen wird: Die Linien lassen sich auch noch bei 10 K durch eine Lorentz Formel beschreiben, was darauf hindeutet, dass auch im Tieftemperatur-Bereich ein schwacher Austausch spürbar ist. Er ist, wie an Hand der Hochtemperatur-Daten an späterer Stelle (Abschnitt 5.1.4.2. ab S. 86) noch gezeigt werden wird, in den 3 nm Poren schwächer als in den größeren Poren und könnte auch den Tieftemperatur-Unterschied erklären.

Unterhalb von 10 K erfolgt ein weiterer Anstieg der Linienbreite. Er kann durch kritische Fluktuationen durch die Nähe zur Spinglas Phase bedingt sein.

Mit Zunahme der Mn Konzentration verbreitern Dipolarfelder die Linie linear. Wie kann nun der Einfluss dieser Dipolar-Wechselwirkung verstanden werden? Hierzu sei

zunächst bemerkt, dass die Konzentration x das Verhältnis von Mn Plätzen zur Gesamtheit aller Kation-Plätze darstellt, d.h. es ist

$$x = \frac{N_{\text{Mn}}}{N} \quad . \quad (64)$$

Man führt nun einen effektiven Dipol-Dipol-Abstand d_{dip} ein, der den mittleren Abstand zweier dipolar wechselwirkender magnetischer Ionen darstellt. Befinden sich in einem Volumen $V = N \cdot a_0^3$ (wobei a_0 die Gitterkonstante bezeichne) N Kationen, dann wird die Dipolar-Länge durch

$$d_{\text{dip},3\text{d}} = \sqrt[3]{\frac{V}{N_{\text{Mn}}}} = \sqrt[3]{\frac{N a_0^3}{N_{\text{Mn}}}} = \frac{a_0}{\sqrt[3]{x}} \quad (65)$$

vorgegeben. In den 3 nm Poren ist die Dimension aber schon so weit reduziert, dass hier eine eindimensionale Betrachtung erfolgen kann. Hierfür ergibt bei der Betrachtung eines Drahts der Gesamtlänge l analog

$$d_{\text{dip},1\text{d}} = \frac{l}{N_{\text{Mn}}} = \frac{N a_0}{N_{\text{Mn}}} = \frac{a_0}{x} \quad . \quad (66)$$

Das Dipolfeld in einem Abstand d von einem magnetischen Dipolmoment m ist durch den Zusammenhang

$$H_{\text{dip}} = \frac{m}{4\pi d^3} \cdot \sqrt{1 + 3 \sin^2 \lambda} = \frac{g \mu_B \sqrt{s(s+1)}}{4\pi d^3} \cdot \sqrt{1 + 3 \sin^2 \lambda} \sim \frac{1}{d^3} \quad (67)$$

gegeben³⁹. Dabei ist λ der magnetische Breitengrad und d der Abstand vom Dipol. Für das Dipolmoment wurde das paramagnetische Moment $m = g \mu_B \sqrt{s(s+1)}$ verwendet. Da in MCM statistisch betrachtet alle Dipolrichtungen beitragen, beobachtet man letztlich den Mittelwert

$$H_{\text{dip}} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{g \mu_B \sqrt{s(s+1)}}{4\pi d^3} \cdot \sqrt{1 + 3 \sin^2 \lambda} d\lambda \approx 0.123 \cdot \frac{g \mu_B \sqrt{s(s+1)}}{d^3} \quad (68)$$

³⁹ Der Faktor 4π mag den Eindruck erwecken, die Gleichung stamme aus dem Gauss'schen Einheitensystem. Sie ist jedoch im SI-System korrekt und lautet $B_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 m}{4\pi d^3} \cdot \sqrt{1 + 3 \sin^2(\lambda)}$ für die magnetische Induktion.

über alle Richtungen⁴⁰. Setzt man hier noch Gleichung (65) oder (66) ein, so erhält man

$$H_{\text{dip},nd}(x) \approx 0.123 \cdot \frac{g \mu_B \sqrt{s(s+1)}}{a_0^3} \cdot \sqrt[n]{x^3} \quad (69)$$

für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolarfelds. Das Dipolfeld steigt also prinzipiell linear mit x (im dreidimensionalen Modell), kann aber bei der Betrachtung einer eindimensionalen Kette, wie bei den 3 nm Poren, auch mit x^3 ansteigen.

Die Gitterkonstante a_0 hängt schwach von der Mn Konzentration ab. Wie jedoch schon zuvor bei der Auswertung der Curie-Weiss-Temperaturen wird sie hier als constant betrachtet und mit $a_0 \approx 0.55$ nm (ZnS Wert) angenommen. Setzt man noch $s = 5/2$ und $g = 2$ ein, so erhält man

$$H_{\text{dip},nd}(x) \approx 40.56 \text{ kA/m} \cdot \sqrt[n]{x^3} \quad (70)$$

für das Dipolfeld (entspricht $\mu_0 H_{\text{dip},nd}(x) \approx 50.96 \text{ mT} \cdot \sqrt[n]{x^3}$).

Der Dimensionsparameter n variiert das Modell zwischen einer eindimensionalen, Draht-artigen und einer dreidimensionalen, Volumen-artigen Beschreibung. Die 3 nm Poren, die auf Grund ihrer niedrigen räumlichen Ausdehnung vor allem Oberflächen dominiert sind, werden daher am besten mit $n = 1$ beschrieben (Abb. 5.5). Der Anstieg mit x^3 erfolgt so langsam, dass sich hier eine praktisch constante Linienbreite ergibt. Anders dagegen in den 6 nm und 9 nm Proben: Hier beschreibt der lineare Anstieg mit x , der sich unter Verwendung von $n = 3$ ergibt, die Daten sowohl qualitativ als auch quantitativ. Das charakteristische Verhalten der Linie ändert sich also beim Übergang von 6 nm auf 3 nm Porendurchmesser signifikant.

5.1.4.2. Hochtemperatur-Betrachtung

Die Linienbreite bei 290 K zeigt einen starken Abfall mit zunehmendem Mn Gehalt x , der in den 3 nm Poren am stärksten ausgeprägt ist (Abb. 5.5 links unten). Die Verschmälerung der Linie in diesem Temperaturbereich ist auf die Austausch-Wechselwirkung zurück zu führen. Ihre Konzentrationsabhängigkeit erklärt sich damit, dass mit steigendem x die Anzahl der wechselwirkenden Mn Spins zunimmt.

⁴⁰ Das Integral ist nicht analytisch lösbar. Numerisch gilt $\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sqrt{1 + 3 \sin^2 \lambda} d\lambda \approx 4.844$.

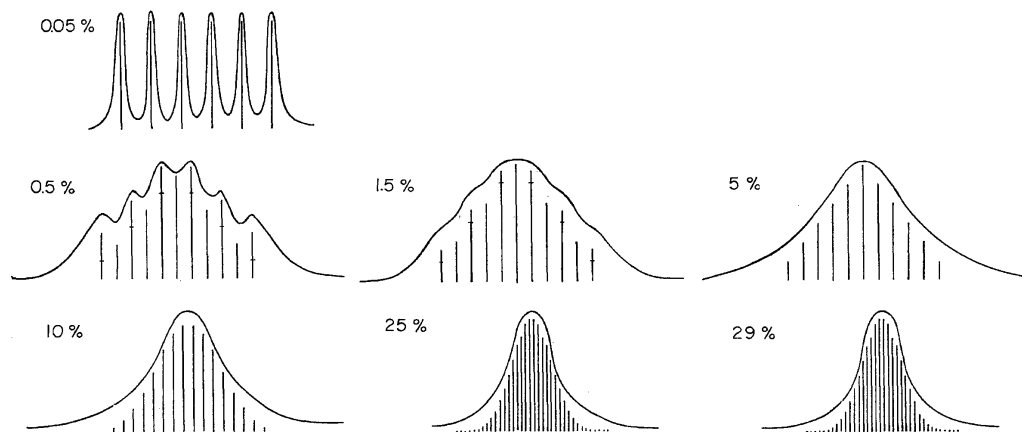


Abb. 5.7: ESR Spektren von Pulver förmigem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (Bulk), gemessen und errechnet für verschiedene Mn Konzentrationen. Literaturdaten aus [33]. Oben links: Bei sehr starker magnetischer Verdünnung bleibt ausschließlich die Hyperfein-Struktur des Mn übrig. Der Wert ihrer Hyperfein-Constanten beträgt für die Zinkblende Struktur $\delta H = 5.4 \text{ kA/m}$ (6.8 mT) und wird als Eichwert für die restlichen Linienbreiten verwendet.

Während die Beschreibung der Tieftemperatur-Linienbreiten ohne Rücksichtnahme auf die Austausch-Wechselwirkung auskam, ist dies bei Raumtemperatur nicht mehr machbar, da der Austausch nicht mehr vernachlässigbar ist. Dadurch verkompliziert sich die Berechnung der Linienbreite. Im Prinzip ist es jedoch möglich, sie theoretisch zu berechnen, wie Ishikawa 1966 gezeigt hat [33]: Er berechnete die Linienformen unter Berücksichtigung von Zeeman-Energie, Hyperfein-Energie und isotroper Austausch-Wechselwirkung und stellte für das System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ unter Einbeziehung experimenteller Daten die Abhängigkeit der Linienform von der Mn Konzentration dar⁴¹ (Abb. 5.7). Diese Daten sollen als Grundlage dienen, die Raumtemperatur-Linienbreiten in den MCM Proben zu beschreiben. Alle Ergebnisse sind in Abb. 5.8 zusammengefasst.

Die reinen Theoriewerte ΔH_{theo} passen zunächst für keine der MCM Proben vollständig zu den gemessenen Daten (Abb. 5.8 links): Bei den 3 nm Poren liegen die Theoriewerte generell, bei den 6 nm und 9 nm Poren zumindest für die höheren Mn Konzentrationen niedriger als die experimentellen Werte. Bis knapp 10% Mn wird hier jedoch bereits eine gute Übereinstimmung erzielt, was zeigt, dass das Modell durchaus zur Beschreibung der Daten geeignet ist. Die entsprechenden Korrekturen erschließen sich bei Betrachtung der Tieftemperatur-Verhältnisse.

⁴¹ In dem zitierten Artikel werden keine absoluten Einheiten der Linienbreiten genannt. Da jedoch das Spektrum für eine Mn Konzentration von 0.05 % gezeigt wird, und dieses nur Hyperfein-Anteile besitzt, kann es als Referenz für die übrigen Linienbreiten dienen: seine Hyperfein-Constante sollte in der Zinkblende Struktur $\delta H = 5.4 \text{ kA/m}$ (6.8 mT) betragen.

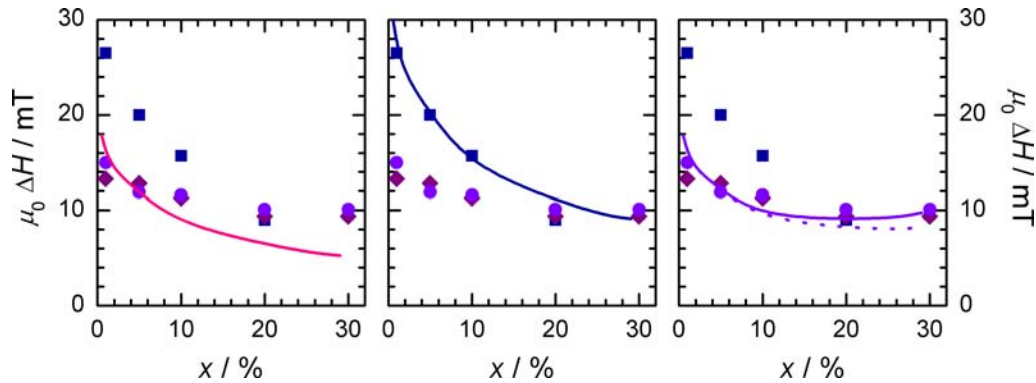


Abb. 5.8: Raumtemperatur-Linienbreiten in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis theoretischer Betrachtungen. Links: Literaturdaten nach [33], bei denen Austausch-, aber keine Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt ist. Mitte: Dieselben Daten – mit um einen Faktor 1.7 verringerter Stärke der Austausch-Wechselwirkung – beschreiben die Linienbreite in den 3nm Drähten. Rechts: Wiederum die Literaturdaten – hier jedoch mit zusätzlicher Dipol-Wechselwirkung – beschreiben das Verhalten der Linienbreite der 6nm und 9nm Proben. Die gepunktete Linie verwendet die Dipolar-Wechselwirkung aus Gleichung (70). Bei der durchgezogenen Linie wurde die Dipolar-Wechselwirkung um einen Faktor $\zeta = 1.2$ stärker einbezogen (s. Text).

Betrachten wir zunächst die 3nm Poren. Ihre Analyse bei 10K hat ergeben, dass für sie eine quasi-eindimensionale Beschreibung möglich ist, die dazu führt, dass die Dipol-Wechselwirkung im betrachteten Konzentrationsbereich bis etwa 30% praktisch vernachlässigbar ist. Dies bedeutet aber auch gleichzeitig, dass in dieser Größenordnung das System vorallem durch die Oberfläche dominiert wird und nicht mehr als Bulksystem beschrieben werden kann. Da an der Oberfläche weniger nächste Nachbarn zur Verfügung stehen als im Inneren des Gitters (grobe Abschätzung: Faktor zwei), verringert sich auch die Stärke des Austauschs um einen Faktor η . Da sich die Linienbreite aus Quotient von zweitem Moment⁴² und Austausch-Energie ergibt [1, 40], ist es berechtigt, dem veränderten Austausch durch Einbeziehen des Faktors η bei den Theoriewerten Rechnung zu tragen⁴³:

$$\Delta H_{290\text{K},3\text{nm}}(x) = \eta \Delta H_{\text{theo}}(x) \quad (71)$$

⁴² Das k -te *Moment* einer Verteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(x)$ bezüglich r ist allgemein definiert als $m_k(r) = \int_{-\infty}^{\infty} (x-r)^k f(x) dx / \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx$. Ist r der Erwartungswert der Verteilung, so bezeichnet $m_k(\bar{x})$ das k -te *zentrale Moment*. Das zentrale Moment zweiter Ordnung entspricht der *Varianz*, dem Quadrat der *Standardabweichung*.

⁴³ η ist dann über das Verhältnis der Austausch-Wechselwirkungen definiert: $\eta = J_{\text{ex,bulk}}/J_{\text{ex,surface}}$

Die Dipol-Wechselwirkung kann hier zwar noch vernachlässigt werden; es stört aber auch nicht weiter, sie gleich einzubeziehen, zumal es die nachfolgende Betrachtung der 6 nm und 9 nm Poren vereinfacht. Die Gesamt-Linienbreite setzt sich dann als

$$\begin{aligned}\Delta H_{290\text{K},3\text{nm}}(x) &= g \mu_0 \mu_B \cdot \eta \cdot \frac{m_{2,\text{HF}}(H_{\text{res}}) + m_{2,\text{dip}}(H_{\text{res}}, x)}{J_{\text{ex,bulk}}(x)} \\ &= g \mu_0 \mu_B \cdot \eta \cdot \left(\frac{H_{\text{HF}}^2}{J_{\text{ex,bulk}}(x)} + \frac{H_{\text{dip}}^2(x)}{J_{\text{ex,bulk}}(x)} \right)\end{aligned}\quad (72)$$

zusammen. Der erste Term, $g \mu_0 \mu_B H_{\text{HF}}^2 / J_{\text{ex,bulk}}(x)$, entspricht exakt $\Delta H_{\text{theo}}(x)$. Daraus lässt sich

$$J_{\text{ex,bulk}}(x) = \frac{g \mu_0 \mu_B H_{\text{HF}}^2}{\Delta H_{\text{theo}}(x)} \quad (73)$$

bestimmen, sodass für die Gesamtbreite durch Einsetzen von (73) in (72)

$$\Delta H_{290\text{K},3\text{nm}}(x) = \eta \cdot \Delta H_{\text{theo}}(x) \cdot \left(1 + \frac{H_{\text{dip}}^2(x)}{H_{\text{HF}}^2} \right) \quad (74)$$

gilt. Der Faktor η ist dabei derselbe wie zuvor, als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung komplett vernachlässigt wurde. H_{HF}^2 und $H_{\text{dip}}^2(x)$ stehen für die zweiten zentralen Momente. Da seine Berechnung für die Dipolar-Wechselwirkung komplex ist, wird als Näherung die schon im Tieftemperatur-Bereich errechnete Formel

$$H_{\text{dip,nd}} = 40.56 \text{ kA/m} \cdot x^{3/n} \quad (75)$$

verwendet, die einer Mittelung von Feldern entspricht. Dies ist nicht exakt, was die Einführung eines Korrekturfaktors ζ für diesen Beitrag rechtfertigt. Sie arbeitet außerdem nicht mit Nächst-Nachbar-Abständen, sondern mit übernächsten Nachbarn. Im Tieftemperatur-Bereich war dies gerechtfertigt, weil durch dimerisierte Spins im Mittel nur übernächste Nachbarn beitragen. Bei Raumtemperatur sind diese Dimere aufgebrochen, sodass ein Beitrag aller nächster Nachbarn erfolgen sollte. Aus bislang nicht geklärten Gründen ist das Dipolarfeld der nächsten Nachbarn jedoch auch hier nicht spürbar [33], sodass die Tieftemperaturformel weiter gültig bleibt.

Die Varianz der Hyperfein-Verteilung lässt sich direkt berechnen:

$$\begin{aligned}
H_{\text{HF}}^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (H_{\text{res},i} - H_{\text{center}})^2 \\
&= \frac{1}{6} \cdot \sum_{i=0}^5 [(i - 2.5) \cdot \delta H]^2 \\
&= \frac{35}{12} \cdot \delta H^2
\end{aligned} \tag{76}$$

Bei einer Hyperfein-Constanten $\delta H = 5.4 \text{ kA/m}$ (6.8 mT) ergibt sich $H_{\text{HF}} = 9.24 \text{ kA/m}$ (11.6 mT) als Standardabweichung.

Die Raumtemperatur-Linienbreite in Abhängigkeit der Mn Konzentration wird unter Berücksichtigung von Austausch und Dipolarfeldern insgesamt also durch

$$\Delta H_{290\text{K}}(x) = \eta \cdot \Delta H_{\text{theo}}(x) \cdot \left[1 + \left(\frac{\zeta \cdot 40.56 \text{ kA/m} \cdot \sqrt[n]{x^3}}{9.24 \text{ kA/m}} \right)^2 \right] \tag{77}$$

beschrieben. Die Parameter η (schwächerer Austausch an der Oberfläche), ζ (Korrektur des Dipolarbeitrags) und n (Dimensionsparameter des Dipolarbeitrags) müssen an das jeweilige System angepasst werden, sind aber nicht völlig beliebig.

In den 3 nm Poren dominieren Oberflächen-Effekte. Durch die reduzierte Zahl nächster Nachbarn im Bereich der Poren-Oberfläche wird die Austausch-Wechselwirkung abgeschwächt. Da Dipolarfelder — unabhängig vom Porendurchmesser — bei der niedrigsten Konzentration noch keine Rolle spielen, sollte der Parameter η i.W. dem Verhältnis der 1 % Linienbreiten zwischen den 3 nm und den höheren Porendurchmessern entsprechen. Es zeigt sich, dass mit $\eta = 1.7$ eine sehr gute Beschreibung der Daten erzielt wird. Der mittlere Graph in Abb. 5.8 zeigt das Ergebnis mit diesem Faktor und unter Einbeziehung der Dipolar-Wechselwirkung, d.h. auf Basis von Gleichung (77). Für die Dipolar-Wechselwirkung wird dasselbe Modell wie im Tieftemperatur-Bereich gewählt; der Dimensionsparameter n ist daher $n = 1$. Der Einfluss der Dipolfelder ist so schwach, dass der Korrekturfaktor ζ keinen Einfluss ausübt. Es kann daher $\zeta = 1$ gewählt werden. Lässt man die Dipol-Wechselwirkung ganz weg, setzt also $\zeta = 0$, ergibt sich jedoch (wiederum mit dem Faktor $\eta = 1.7$) praktisch dasselbe Resultat; die Abweichungen sind minimal und kaum wahrnehmbar.

Anders dagegen die 6 nm und 9 nm Poren: Hier ist die Dipolar-Wechselwirkung wesentlich und nicht mehr zu vernachlässigen. Wie schon im Tieftemperatur-Bereich ist für sie das dreidimensionale Modell zu wählen. Dadurch ist $n = 3$ festgelegt. Daraus

ergibt sich auch, dass sich diese Proben Volumen-dominiert verhalten und der Austausch somit dem des Bulk Systems entsprechen sollte. Dies impliziert $\eta = 1$. Als einziger freier Parameter bleibt ζ über.

Der rechte Graph in Abb. 5.8 zeigt die erwarteten Linienbreiten für zwei verschiedene Werte von ζ : Die gepunktete Linie entspricht $\zeta = 1$, also der unkorrigierten Verwendung des Dipolar-Beitrags wie bei tiefer Temperatur. Bereits hierdurch werden die Daten der 6 nm und 9 nm Drähte gut beschrieben. Verstärkt man den Dipolar-Anteil noch etwas und wählt beispielsweise $\zeta = 1.2$, so erhält man die durchgezogene Linie in Abb. 5.8. Sie stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Die Auswertung der Hochtemperatur-Linienbreite ergänzt damit die bei tiefer Temperatur gewonnenen Erkenntnisse: Bedingt durch das hohe Oberflächen-Volumen-Verhältnis in den 3 nm Poren dominieren dort Oberflächen-Effekte, die einen verringerten Austausch mit sich bringen. Nanostrukturen in größeren Poren lassen sich dagegen bereits Bulk ähnlich beschreiben. Die Dipolar-Wechselwirkung muss zusätzlich hinzu gefügt werden; auch sie wird durch die Austausch-Wechselwirkung beeinflusst. Die Summe aus diesen Effekten beschreibt die Linienbreiten aller $Zn_{1-x}Mn_xS$ Proben.

5.1.4.3. Abhängigkeit von der Temperatur

Die Linienbreite besitzt die beiden Grenzwerte $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta H(T)$ und $\lim_{T \rightarrow \infty} \Delta H(T)$, die nachfolgend als ΔH_0 bzw. ΔH_∞ bezeichnet werden. Ignoriert man den zusätzlichen Anstieg, der bei tiefen Temperaturen (unterhalb von etwa 10 K) auftritt und möglicherweise auf die Nähe zur Spinglas-Phase hindeutet, dann bleibt ΔH_0 zunächst über einen kleinen Temperaturbereich constant und fällt anschließend nach einem Knick in exponentieller Weise ab. Dabei erfolgt eine asymptotische Annäherung an ΔH_∞ .

Zur Beschreibung dieses Verlaufs sind prinzipiell mehrere Verfahrensweisen denkbar. Zwei davon sollen nachfolgend vorgestellt und ihre physikalischen Interpretationen, Grenzen der Anwendbarkeit und auftretenden Probleme betrachtet werden.

Die einfachste Beschreibung der Temperaturabhängigkeit lässt sich empirisch finden, indem die beiden Grenzwerte mit einem Exponentialgesetz verbunden werden. Es hat sich heraus gestellt, dass die beste Beschreibung der Daten durch eine Formel erzielt wird,

die aus dem Gebiet der Dielektrik entlehnt und für den hier erforderlichen Einsatzzweck modifiziert wurde⁴⁴ und dort als *stretched exponential* Verhalten bekannt ist:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + (\Delta H_\infty - \Delta H_0) \cdot \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right) \quad (78)$$

$$= \Delta H_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right)\right] + \Delta H_\infty \cdot \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right) \quad (79)$$

Neben den Parametern ΔH_0 und ΔH_∞ bezeichnet in dieser Formel E_{dim} die Aktivierungsenergie, bei der ein Aufbruch dimerisierter Spins erfolgt. Ihr Wert wird näherungsweise durch die Nächst-Nachbar Wechselwirkung vorgegeben. Anstatt durch die Temperatur kann die Aktivierungsenergie beispielsweise auch durch ein externes magnetisches Feld aufgebracht werden, sodass die Ausdrücke

$$E_{\text{dim}} = J_{\text{nn}} s(s+1) = k_B T_{\text{dim}} = g \mu_0 \mu_B s H_{\text{dim}} \quad (80)$$

äquivalent sind. Der Streckungsparameter⁴⁵ β variiert schließlich die Krümmung des exponentiellen Abfalls und damit die Geschwindigkeit, mit der dieser erfolgt.

Die Formen (78) und (79) sind äquivalent. Man kann sich die erste Form vorstellen als konstante Tieftemperatur-Linienbreite, von der eine Differenz-Linienbreite proportional zu $\Delta H_\infty - \Delta H_0$ exponentiell abgezogen wird. Die zweite Form geht ebenfalls von einem Tieftemperatur-Niveau aus, welches mit steigender Temperatur abgeschaltet wird, während im gleichen Maß das Hochtemperatur-Niveau aktiviert wird.

Wie Abb. 5.9 zeigt, beschreibt dieses Modell alle Linienbreiten sehr gut und führt insbesondere bei den höheren Porendurchmessern zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung von Fit und Daten. Auch die Proben mit einem Mn Gehalt von 1 % lassen sich hierdurch gut beschreiben und führen zu sinnvollen Fit-Parametern⁴⁶. Wie

⁴⁴ Das original *stretched exponential* Gesetz verläuft proportional zu $\exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right)$, wobei t die Zeit und τ eine Relaxationszeit bedeutet. Für die Linienbreite wird t/τ durch E/T ersetzt und der Bruch (bezogen auf Achsenaufrichtung und Fit-Parameter) dadurch invertiert. Die Formel entspricht so eigentlich einem gestreckten ($\beta < 1$) oder gestauchten ($\beta > 1$) *Arrhenius* Verhalten. Die Bezeichnung *stretched exponential* wird dennoch als allgemeine Kennzeichnung des Modells verwendet.

⁴⁵ Eine *Streckung* erfolgt eigentlich nur für $\beta < 1$. Da für die vorliegenden Daten allerdings fast durchgehend $\beta > 1$ beobachtet wird, wäre die Bezeichnung *Stauchungsparameter* zutreffender.

⁴⁶ Anmerkung zu der 1 % Probe der 3 nm Serie: Das Modell beschreibt hier zwar ebenfalls den Verlauf der Linienbreite. Das Ergebnis $\Delta H_0 > \Delta H_\infty$ lässt sich aber nicht vernünftig interpretieren; die Linienbreite kann jedoch als constant betrachtet werden.

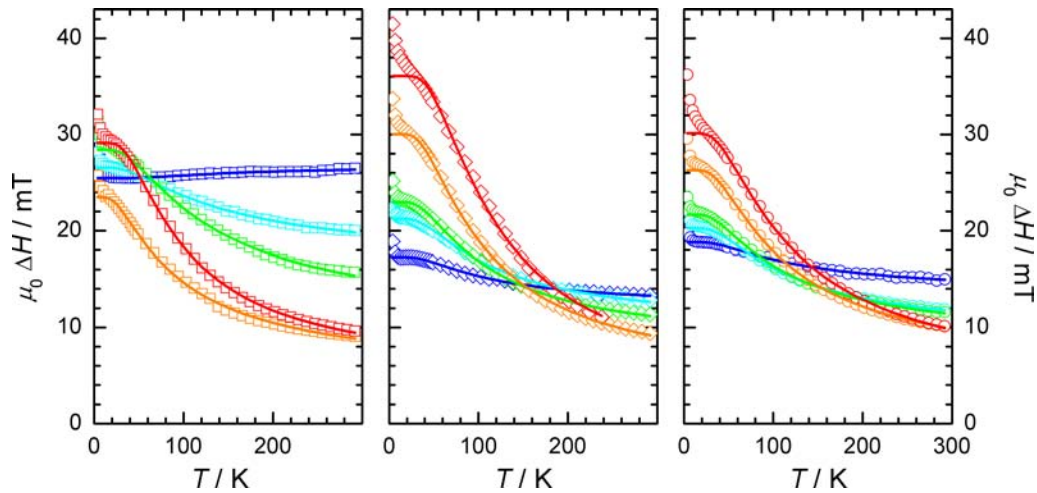


Abb. 5.9: Linienbreiten in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. V.l.n.r.: 3 nm, 6 nm und 9 nm Porendurchmesser (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines *stretched exponential* Fits nach Gleichung (78).

kann man aber die Funktionsweise des Modells und insbesondere den Streckungsparameter β verstehen?

Für alle Modelle wird angenommen, dass die Mn Spins bei tiefen Temperaturen die Tendenz zur Paarbildung zeigen, d.h. die Gesamtspins je zweier benachbarter Mn Ionen schließen sich in antiferromagnetischer Weise zusammen und bilden eine neue Einheit mit dem Gesamtspin $s = 0$ (*Dimerisierung*). Im Gegensatz zum Antiferromagnetismus tritt dieser Effekt jeweils nur lokal auf; eine langreichweitige Ordnung dieser Art existiert nicht. Auf Grund der fehlenden ungepaarten Spins entziehen sich die entstandenen Dimere jedoch sämtlicher magnetischer Messungen und werden auch vom ESR Experiment nicht erfasst. Sie tragen daher auch nicht zur Linienbreite bei.

Steigt die Temperatur an, so wird dem gesamten System, insbesondere aber auch den Dimeren, Energie zugeführt. Ist diese Energie hoch genug, so brechen die Dimere auf und verhalten sich wieder wie einzelne Spins⁴⁷. In diesem Moment tragen beide Spins auch wieder zur Linienbreite bei.

Somit kommt die Linienbreite wie folgt zu Stande: Bei tiefen Temperaturen ist ein Anteil an Spins dimerisiert und trägt nicht zur Linienbreite bei. Die restlichen Spins erfahren zwar eine schwache Austausch-Wechselwirkung; dennoch dürfte die Linienbreite vor allem durch Fein-, Hyperfein- und Dipolar-Wechselwirkung dominiert sein. Mit steigender Temperatur erfolgt die Auftrennung der Dimere. Dadurch sind nicht nur insgesamt mehr Spins sichtbar; vielmehr erfahren nun auch die bislang isolierten Spins

⁴⁷ Sie unterliegen danach natürlich noch der Austausch-Wechselwirkung.

eine stärkere Austausch-Kopplung, die zu einer Verschmälerung der Linie führt (*Exchange narrowing*) [1, 40]. Dadurch, dass mit dem Aufbrechen der Dimere nicht nur ein weiterer Beitrag zur schon vorhandenen Linienbreite erfolgt, sondern durch das Hinzukommen weiterer Spins praktisch instantan eine zusätzliche Verschmälerung auf Grund des Austauschs erfolgt, lässt sich auch verstehen, dass der Abfall der Linienbreite schneller als exponentiell vonstatten geht und erklärt damit auch, dass der Streckungsparameter β größer als eins werden kann.

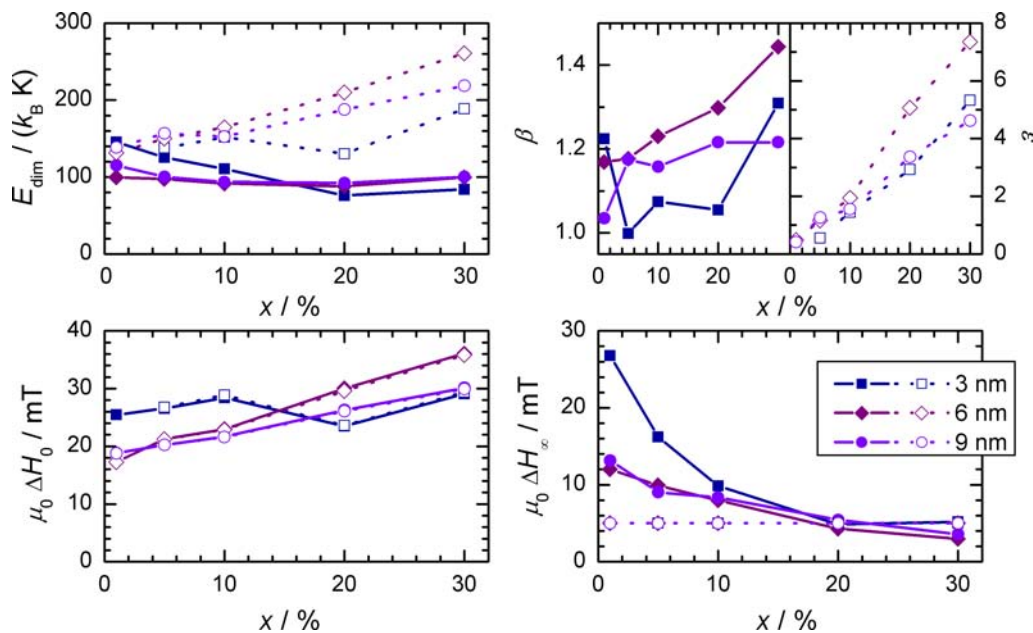


Abb. 5.10: Zusammenstellung der Ergebnisse aus Fits der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Die geschlossenen Datenpunkte (mit durchgezogenen Linien) stammen aus dem *stretched exponential* Modell (Modell 1; nach Gleichung (78)). Die offenen Punkte (mit gestrichelten Linien) resultieren aus einem Modell thermisch aktivierter Dimere (Modell 2; nach Gleichung (82)). Die Linien dienen nur der besseren Zuordnung. Oben links: Thermische Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um dimerisierte Spins aufzubrechen. Oben rechts: Der Streckungsparameter β (nur Modell 1) streckt ($\beta < 1$) oder staucht ($\beta > 1$) den exponentiellen Abfall. Der Parameter ϵ gibt das Verhältnis von Dimeren und Nicht-Dimeren bei Modell 2 an. Unten: Grenzwerte der Linienbreite für tiefe Temperaturen (links) und hohe Temperaturen (rechts).

Eine Gesamtübersicht über die Parameter, die sich aus dem *stretched exponential* Modell ergeben, liefert Abb. 5.10 (geschlossene Datenpunkte). Für den Fit wurden sämtliche Parameter frei gelassen, d.h. alle Werte wurden ohne manuelles Eingreifen durch den Fit ermittelt. Der Fit konvergiert auch für schlecht gewählte Anfangsbedingungen; alle Werte sind sehr robust.

Der Tieftemperatur-Grenzwert der Linienbreite, ΔH_0 , stimmt naturgemäß sehr gut mit den manuell bei 10 K ermittelten Werten (Abb. 5.5 links oben; S. 83) überein. Dagegen liegen die Hochtemperatur-Daten, die manuell bei 290 K ermittelt wurden, etwa um einen Faktor 2 ... 3 höher als der Hochtemperatur-Grenzwert ΔH_∞ . Für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erfolgt also eine weitere Verschmälerung der Linie durch die Austausch-Wechselwirkung. Es sei noch bemerkt, dass das Modell zwar prinzipiell das Verhalten für $T \rightarrow \infty$ liefert; da jedoch keinerlei Daten oberhalb von Raumtemperatur existieren, und somit nicht klar ist, ob diese tatsächlich durch das vorliegende Modell beschrieben werden, wurden für die Analyse im Hochtemperatur-Bereich (in Abschnitt 5.1.4.2.) die konkret gemessenen Raumtemperatur-Werte benutzt und nicht der jeweilige Unendlichkeitswert.

Die Energie, die zum Aufbrechen der Dimere erforderlich ist, befindet sich größenordnungsmäßig bei etwa $E_{\text{dim}}/k_B \approx 100$ K und weist eine gute Übereinstimmung mit dem nach Gleichung (80) erwarteten Wert auf ($J_{\text{nn}} = -16.1$ K). Für die 6 nm und 9 nm Poren erfolgt dabei fast gar keine Veränderung, während in den 3 nm Poren ein leichter Abfall von E_{dim} zu höheren Mn Konzentrationen hin beobachtet wird.

Eine alternative Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite erhält man deduktiv aus folgender Überlegung: Die Tieftemperatur-Breite ΔH_0 ist constant und bleibt auch bei Erhöhung der Temperatur erhalten. Zusätzlich wird jedoch in der Größenordnung der Dimerisierungs-Energie ein weiterer Beitrag aktiviert, der aus den aufgebrochenen Dimeren resultiert und eine Unendlichkeits-Linienbreite ΔH_∞ aufweist. Für seine Temperaturabhängigkeit wird eine Spin-Spin-Wechselwirkung angenommen, die sich nach [32] gemäß

$$\Delta H(T) \sim \frac{1}{\chi T} \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta H(T) = \frac{T - \theta}{T} \cdot \Delta H_\infty \quad (81)$$

verhält. Die Aktivierung selbst folgt einem $\exp(-E_{\text{dim}}/T)$ Gesetz. Den relativen Anteil an Dimeren beschreibt ein Gewichtungsfaktor ε . Damit existieren die beiden Beiträge ΔH_0 und $\Delta H_\infty \cdot (T - \theta)/T$ mit ihren relativen Gewichten 1 bzw. $\varepsilon \exp(-E_{\text{dim}}/T)$, auf deren Summe die Gesamt-Linienbreite normiert wird:

$$\Delta H(T) = \left[\left(\frac{1}{1 + \varepsilon \exp(-E_{\text{dim}}/T)} \cdot \Delta H_0 \right)^n + \left(\frac{\varepsilon \exp(-E_{\text{dim}}/T)}{1 + \varepsilon \exp(-E_{\text{dim}}/T)} \cdot \frac{T - \theta}{T} \cdot \Delta H_\infty \right)^n \right]^{1/n} \quad (82)$$

Der Parameter n dient lediglich dazu, die Art und Weise zu modifizieren, in der sich

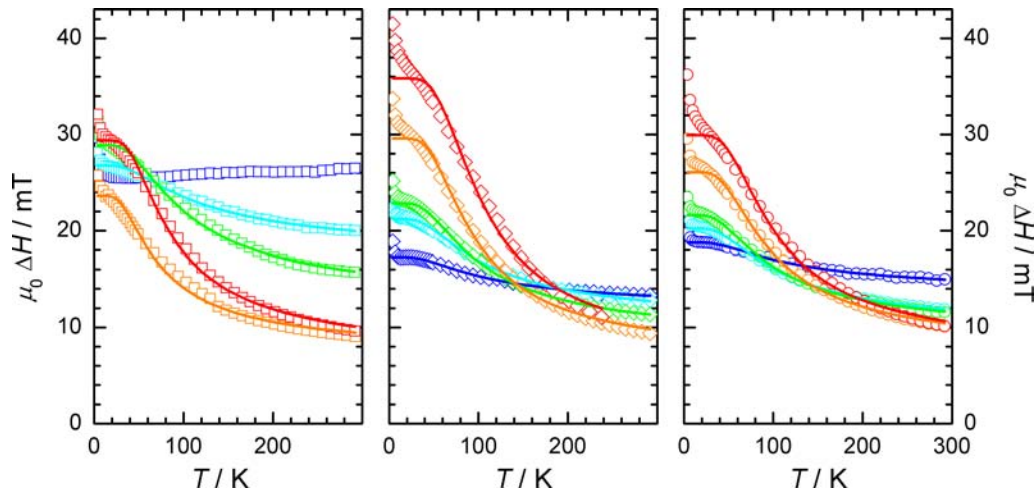


Abb. 5.11: Linienbreiten in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. V.l.n.r.: 3 nm, 6 nm und 9 nm Porendurchmesser (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines Fits mit dem Modell thermisch aktivierter Dimere nach Gleichung (82).

die Linienbreiten addieren. Für $n = 1$ ist die Gesamtliniensbreite einfach die Summe der Einzel-Liniensbreiten. Für $n = 2$ ergibt sich die Gesamtbreite aus der Wurzel der Quadrat-Summe der Einzelbeiträge, was bei der vorliegenden Auswertung verwendet wurde. Diese Variante rechtfertigt sich dadurch, dass in etwa die Summe zweier Verteilungen gebildet wird. Analog zum Fall zweier Normalverteilungen ist es daher sinnvoll, die Varianzen zu addieren.

Wie Abb. 5.11 zeigt, liefert dieses Modell prinzipiell ebenfalls eine zufrieden stellende Übereinstimmung mit den Daten, die jedoch nicht ganz so gut wie beim ersten Modell ist (vgl. hierzu Tabelle 5.1).

Für den Curie-Weiss-Parameter θ wurden jeweils die experimentell gefundenen Daten benutzt, wie sie in Abb. 5.4 (S. 79) dargestellt sind. Dieser Parameter wurde also fest vorgegeben und nicht durch den Fit ermittelt; er wird daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. Die übrigen Parameter sind wiederum in Abb. 5.10 (S. 94; offene Datenpunkte) aufgetragen.

Der Wert ΔH_0 liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des *stretched exponential* Fits vor und entspricht ebenfalls gut den bei 10 K manuell abgelesenen Linienbreiten.

Dagegen erweist sich der Grenzwert bei hohen Temperaturen als problematisch. Er konvergiert von sich aus nicht auf einen physikalisch sinnvollen Wert: Wird er als Fit-Parameter verwendet, so ergeben sich sehr kleine (< 1 mT) oder gar negative Werte.

▽ Mn Gehalt, Porendurchmesser ▷	3 nm	6 nm	9 nm
1 % Mn	n/a	0.89	0.94
5 % Mn	0.06	0.71	0.30
10 % Mn	0.06	0.40	0.30
20 % Mn	0.05	0.14	0.08
30 % Mn	0.03	0.35	0.13

Tab. 5.1: Vergleich der mittleren quadratischen Fehler χ^2 der beiden Fit-Modelle für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Die Zahlenwerte spiegeln das Verhältnis der χ^2 Werte von *stretched exponential* (Modell 1) zu thermischer Zuschaltung von Dimer-Beiträgen (Modell 2) wider. Werte kleiner (größer) als eins bedeuten, dass die Daten durch Modell 1 besser (schlechter) beschrieben werden als mit Modell 2.

Daher wurde für dieses Modell ein fester Wert $\Delta H_\infty = 4.0 \text{ kA/m}$ (5.0 mT) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen Anhaltspunkt aus dem ersten Modell, der auch in der selben Größenordnung liegt wie der theoretisch erwartete Wert.

Unterschiede zum *stretched exponential* Modell ergeben sich auch bei der Dimerisierungsenergie E_{dim} . Während sie dort weit gehend constant oder mit zunehmender Mn Konzentration schwach abfallend war, erfolgt nun ein deutlicher Anstieg in Abhängigkeit von x , der zwischen den Konzentrationen 1 % und 30 % bis zu einen Faktor zwei ausmachen kann.

Dem vierten Parameter, ϵ , kommt die Rolle zu, das Verhältnis von Mn Ionen, die nächste Nachbarn besitzen, zu isolierten Ionen zu beschreiben. Der absolute Wert von ϵ ist schwer zu interpretieren und stimmt auch nicht mit wahrscheinlichkeitstheoretischen Überlegungen überein. Er spiegelt aber zumindest den richtigen Trend wider: Mit zunehmender Mn Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dimerisierte Plätze vorzufinden und damit auch die Anzahl dimerisierter Spins, die mit ansteigender Temperatur aufgebrochen werden. Im gleichen Maße sinkt die Wahrscheinlichkeit, isolierte Spins im System vorzufinden, d.h. solche, die keinen nächsten Nachbarn in Reichweite vorfinden, um ein Dimer auszubilden. Das Verhältnis der beiden Alternativen ist daher ansteigend, was auch durch den Parameter ϵ wiedergegeben wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beide Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite gut geeignet sind, allerdings aus dem *stretched exponential* Modell gerade in Bezug auf die Dimerisierungsenergie die realistischeren Werte gewonnen werden. Die gemachten Annahmen — Dimerisierung bei niedriger Temperatur, Austauschverschmälerung bei Raumtemperatur und die Einwirkung von

Dipol-Dipol-Wechselwirkung — erscheinen vernünftig und beschreiben die Linienbreite sowohl als Funktion der Mn Konzentration als auch als Funktion der Temperatur.

5.1.5. Intensität II: Temperaturabhängigkeit der Intensität

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite hat im vorigen Abschnitt gezeigt, dass sich das System für alle Porendurchmesser sehr gut mit Modellen thermisch aktivierter Dimere beschreiben lässt. Auch in der Intensität werden diese beiden Beiträge sichtbar, nämlich zum einen der bei tiefer Temperatur dominierende Anteil

$$I_{\text{ESR},0} = \frac{c_0}{T - \theta_0} \quad (83)$$

der isolierten Spins, sowie auf der Hochtemperatur-Seite der Beitrag

$$I_{\text{ESR},\infty} = \frac{c_\infty}{T - \theta_\infty} \quad (84)$$

des Gesamt-Systems. Er kommt, wie im ersten Teil der Betrachtung der Intensität (Abschnitt 5.1.3.; ab S. 77) erläutert, dadurch zu Stande, dass durch das Aufbrechen der Dimere stärkere Austausch-Wechselwirkungen auftreten, und zwar sowohl zwischen den Spins, die bisher dimerisiert waren, als auch zwischen den zuvor isolierten Spins, die nun effektiv zusätzliche nächste Nachbarn spüren. Die Curie Constante c_∞ enthält somit sowohl die Information über die Dimere als auch über die isolierten Spins.

In der Linienbreite wurde die Temperaturabhängigkeit am besten durch ein *stretched exponential* Modell nachgebildet, sodass nun versucht werden soll, auch die (inversen) Intensitäten in dieser Form zu beschreiben. Fügt man beide Anteile auf diese Weise zusammen, so erhält man

$$\begin{aligned} I_{\text{ESR}} &= I_{\text{ESR},0} + (I_{\text{ESR},\infty} - I_{\text{ESR},0}) \cdot \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right) \\ &= \frac{c_0}{T - \theta_0} \cdot \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right)\right] + \frac{c_\infty}{T - \theta_\infty} \cdot \exp\left(-\left(\frac{E_{\text{dim}}}{k_B T}\right)^\beta\right) \end{aligned} \quad (85)$$

als Formel für die Intensität. Die Kenndaten der Temperaturabhängigkeit — die Dimersierungsenergie E_{dim} und der Streckungsparameter β — müssen dabei mit den aus der Linienbreite ermittelten Werten übereinstimmen. Da das Verhalten der Linienbreite

ausgeprägter als das der Intensität ist, ist die Ermittlung der Werte dort einfacher, sodass die bereits bekannten Werte von E_{dim} und β für die Intensität übernommen werden. Ferner wurde θ_{∞} bereits in Abschnitt 5.1.3. manuell ermittelt. Aus Konsistenzgründen wurde auch dieser Parameter fest gehalten und manuell eingegeben. Letztlich waren also nur die Parameter θ_0 , c_0 und c_{∞} frei.

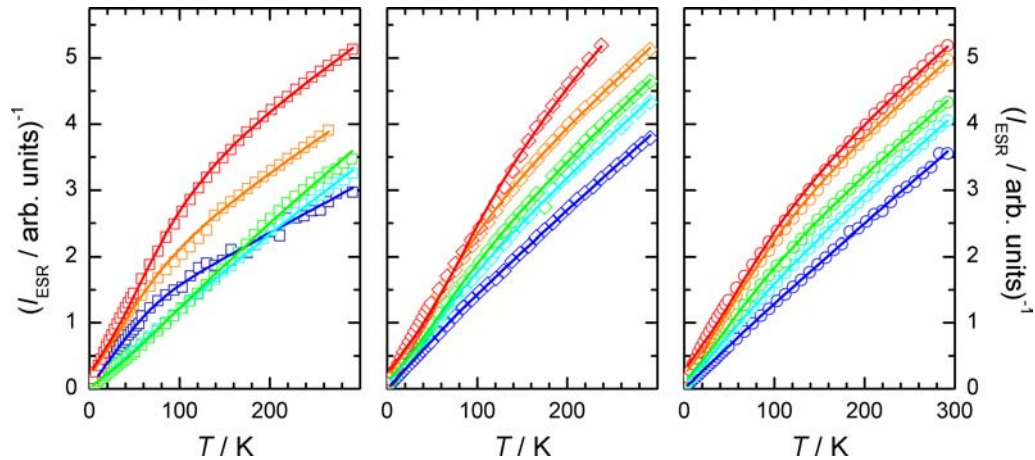


Abb. 5.12: Inverse ESR Intensitäten in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. V.l.n.r.: 3 nm, 6 nm und 9 nm Porendurchmesser (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines *stretched exponential* Fit nach Gleichung (85).

Abb. 5.12 zeigt die Ergebnisse eines solchen Fits; Abb. 5.13 fasst die wichtigsten Parameter zusammen. Wie zu sehen ist, werden alle Intensitäten durch das Modell gut beschrieben.

Die Dimerisierungsenergie E_{dim} liegt typischerweise bei etwa 100 K und stimmt damit gut mit der Position überein, bei der in der inversen Intensität die beiden Curie-Weiss-Gesetze ineinander übergehen (Abb. 5.12). Theoretisch würde man einen Wert von etwa $J_{\text{nn}} s(s+1)/k_B \approx 141$ K oder – klassisch abgeschätzt – $J_{\text{nn}} s^2/k_B \approx 101$ K erwarten. Der aus dem Modell ermittelte Wert ergibt daher tatsächlich Sinn und dürfte eine gute Abschätzung der Aktivierungsenergie darstellen.

Der Curie-Weiss-Parameter der isolierten Spins liegt wie erwartet bei wenigen Kelvin. Er steigt mit zunehmender Mn Konzentration leicht an und beträgt stets etwa 1/10 des Hochtemperatur-Werts. Zu diesem Parameter trägt in erster Linie die Übernächst-Nachbar Wechselwirkung bei, sodass auch die isolierten Spins noch einen schwachen Austausch erfahren. Ebenfalls dürfte eine Rolle spielen, dass das verwendete Modell keine absolute Präzision besitzt und dadurch geringe Anteile des Hochtemperatur-Werts des Curie-Weiss-Parameters auch in dessen Wert der isolierten Spins einfließen. Aus diesem Grund sollte auch der relative Anteil c_0 an der Gesamtheit c_{∞} aller Spins nur

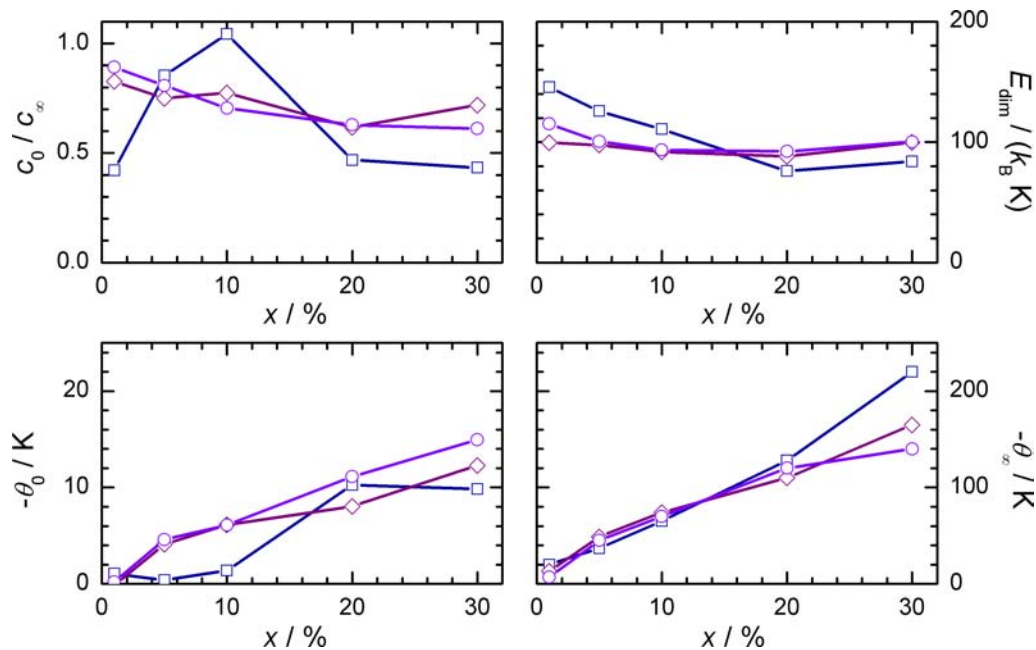


Abb. 5.13: Zusammenfassung der Ergebnisse aus *stretched exponential* Fits der Intensität nach Gleichung (85). Oben links: Relativer Anteil isolierter Spins an der Gesamtheit aller Spins. Oben rechts: Thermische Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um dimerisierte Spins aufzubrechen. Für diesen Wert wurden die Ergebnisse aus Fits der Linienbreite benutzt (s. Abschnitt 5.1.4.3., sowie Abb. 5.10). Unten: Curie-Weiss-Temperaturen isolierter (links) und gekoppelter Spins (rechts). Die Curie-Weiss-Temperaturen der isolierten Spins zeigen eine ähnliche Tendenz wie die der gekoppelten Spins im Hochtemperaturbereich; sie liegen jedoch um etwa einen Faktor 10 niedriger.

als Indikator betrachtet werden, der den korrekten Trend widerspiegelt: Die erwartete Abnahme der Zahl isolierter Spins mit zunehmender Mn Konzentration wird dadurch zumindest in den 6 nm und 9 nm Poren bestätigt. Die Ausreisser in den Daten der 3 nm Poren sind vermutlich dadurch bedingt, dass auf Grund des fehlenden Intensitätsverlaufs oberhalb von Raumtemperatur Fehler in der Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur gemacht wurden.

5.1.6. Fazit

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Annahme einer Dimerisierung einzelner benachbarter Spins vernünftig zu sein scheint. Alle beobachteten Temperatur-Effekte lassen sich mit einer Auftrennung solcher Dimere bei einer Temperatur um 100 K erklären. Auch die Verwendung des *stretched exponential* Modells mit einem Streckungsparameter $\beta > 1$ ist vernünftig, da sie der Tatsache Rechnung trägt, dass

nicht nur neue wechselwirkende Spins hinzukommen, sondern zusätzlich die bereits vorhandenen isolierten Spins an dieser Wechselwirkung teilhaben.

Die Linienbreite lässt sich sowohl bei tiefer Temperatur als auch bei Raumtemperatur ebenfalls verstehen: sie enthält Beiträge des Kristallfelds, der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Hyperfein-Wechselwirkung. Mit steigender Temperatur verschmälert die Austausch-Wechselwirkung die Linie. Theoretische Rechnungen, die die Linienbreite des Bulk Systems $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ voraussagen, beschreiben auch alle Konzentrationsabhängigkeiten der Linienbreiten in den MCM Systemen.

Der nachfolgende Abschnitt wird sich dem System $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ widmen, bevor im Anschluss daran reines MnS betrachtet wird.

5.2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

5.2.1. *Spektren und Hyperfein-Struktur*

Abb. 5.14 zeigt die 4 K Spektren von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, die wiederum auf gleiche Amplitude normiert wurden. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und zeigen ebenfalls eine breite Linie mit Hyperfein-Struktur. Der g -Wert beider Bestandteile liegt etwa bei $g \approx 2$.

Wie in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ besteht die Hyperfein-Struktur aus einer schmalen Struktur mit der Breite 5.6 kA/m (7.0 mT), die Hyperfein-Übergängen von stark gebundenem Mn auf Cd Plätzen entspricht, einer Schulter, die je nach Kristallfeld-Umgebung mehr oder weniger stark ausgeprägt ist, sowie einer breiteren Hyperfein-Struktur (7.3 kA/m; 9.2 mT), die schwach gebundenen Mn Ionen an der Oberfläche zuzuordnen ist. Diese ist insgesamt deutlich verwaschener als in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Ihre Auswertung gestaltet sich daher auch problematischer als in den $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Proben.

Der rechte untere Graph von Abb. 5.14 zeigt den Anteil der Intensität der breiten Hyperfein-Struktur an der Gesamtintensität, der wiederum bei 4 K und 30 % Mn (Ausnahme: 20 % im Bulk System) ermittelt wurde. Die Abhängigkeit vom reziproken Porendurchmesser ist auch hier erkennbar. Allerdings fällt die 3 nm Probe aus dem Rahmen, was i.W. Auswerte-technische Gründe hat: Da die Einzellinien stark verbreitert und die schmale Hyperfein-Struktur auch bei 30 % Mn nicht vollständig verschwunden war, war eine korrekte Auswertung dieser Probe nicht möglich.

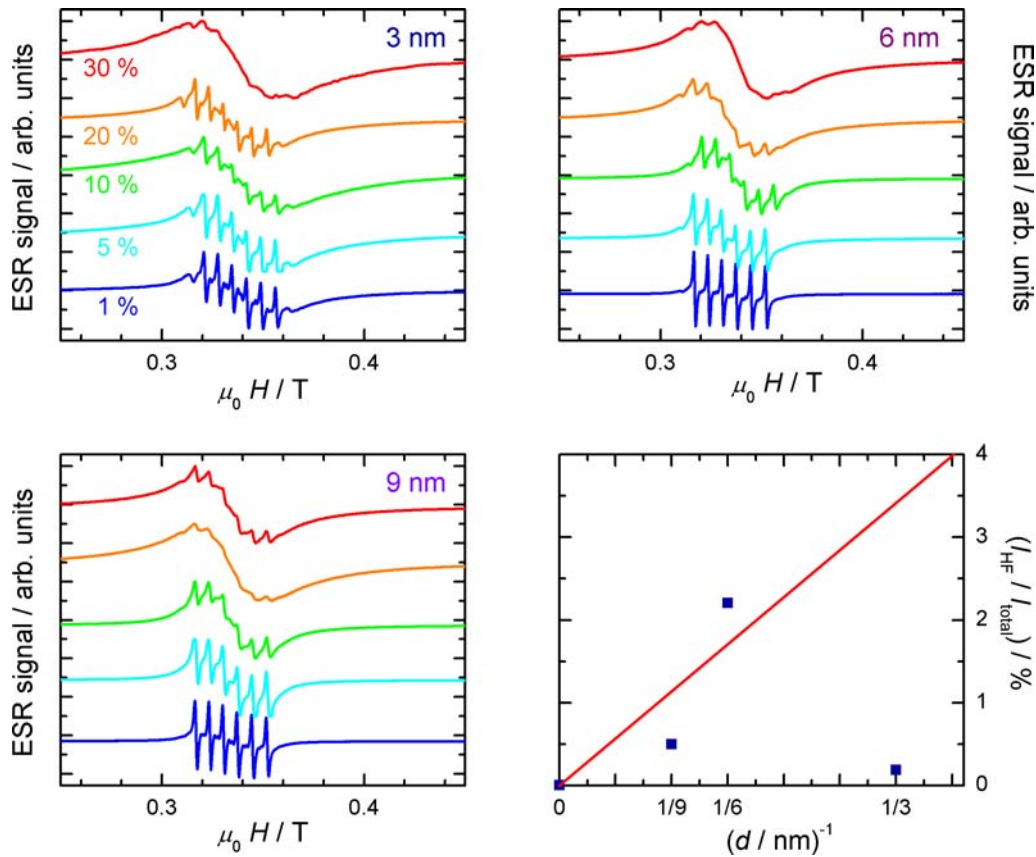


Abb. 5.14: ESR-Spektren von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei 4 K. Jeweils von unten nach oben: zunehmende Mn-Konzentration. Obere Reihe: 3 nm und 6 nm Poren. Unten links: 9 nm Poren. Unten rechts: Anteil der Intensität der 7.3 kA/m (9.2 mT) Hyperfein-Struktur (schwächer gebundene Mn Ionen) an der Gesamtintensität (Datenpunkte), bestimmt bei einem Mn Gehalt von 30%. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit proportional zu $1/d$.

5.2.2. Intensität: Curie-Weiss-Parameter und Temperaturabhängigkeit

Die Auswertung der Intensität wird analog zum $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ System erfolgen. Da wiederum keine Eichmessungen möglich waren, wird sie sich erneut auf den Curie-Weiss-Parameter sowie den qualitativen Verlauf beschränken. Alle inversen Intensitäten sind in Abb. 5.15 dargestellt. Die zugehörigen Parameter zeigt Abb. 5.16.

Als einzige Serie zeigen die Proben mit 6 nm Durchmesser eine deutliche Variation von θ mit dem Mn Gehalt x , wohingegen sich für die größeren und kleineren Durchmesser nahezu gleich bleibende Temperaturen ergeben. Bei den 3 nm Poren sind die Daten allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da sie z.T. auch oberhalb von 200 K

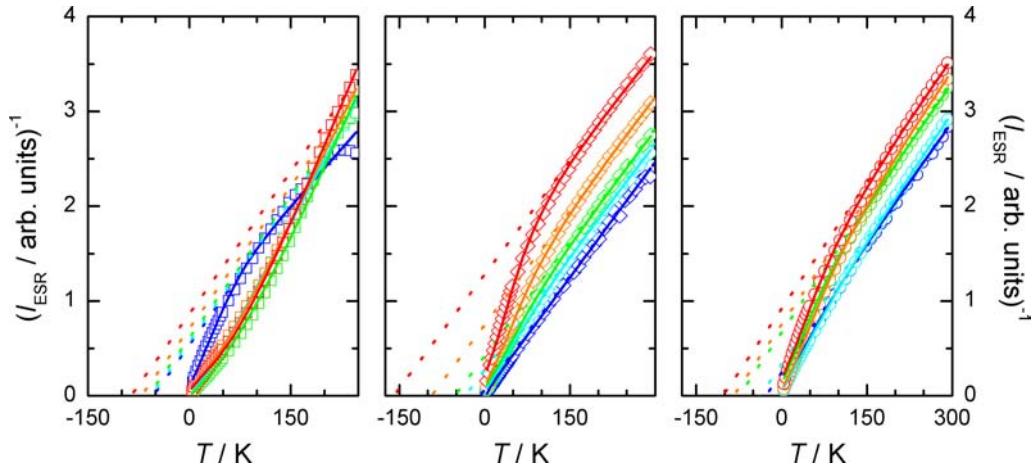


Abb. 5.15: Inverse Suszeptibilität der (v.l.n.r.) 3 nm, 6 nm und 9 nm $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Poren (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mit einem *stretched exponential* Modell nach Gleichung (85). Die gepunkteten Linien geben die Curie-Weiss-Anpassungen des Hochtemperaturbereichs wieder.

noch keinen geraden Verlauf zeigen und die Ermittlung einer Curie-Weiss-Temperatur dadurch erschwert war.

Die theoretische Beschreibung kann wie zuvor, d.h. entweder als Bulk artiges System nach Gleichung (57) (vgl. S. 80) oder als ein dimensionsreduziertes System nach Gleichung (62) (vgl. S. 81) erfolgen. Unterschiede bestehen lediglich in den Abständen zu den (über)nächsten Nachbarn⁴⁸, sowie der Austausch-Wechselwirkung. Für letztere werden in der Literatur $J_{nn}/k_B = -10.6\text{ K}$ und $J_{nnn}/k_B = -4.7\text{ K}$ vorgeschlagen [12]. Unter der Annahme, dass die Dotierung mit Mn die Gitterkonstante nicht wesentlich ändert, kann für sie der Literaturwert $a_0 \approx 0.58\text{ nm}$ von CdS verwendet werden [17]. Zusammen mit dem Spin $s = 5/2$, den Nächst-Nachbar-Anzahlen $z_{nn,b} = 12$, $z_{nnn,b} = 6$, $z_{nn,s} = 6$ und $z_{nnn,s} = 3$ und der Quantifizierung des Oberflächenvolumens aus den Gleichungen (60) und (61) (S. 81) erhält man

$$\begin{aligned} \theta(x, d) = & \frac{-35x}{6} \left[63.6\text{ K} \cdot \left(\frac{(d - 0.82\text{ nm})^\delta}{d^\delta} + 1 \right) + \right. \\ & \left. + 14.1\text{ K} \cdot \left(\frac{(d - 1.16\text{ nm})^\delta}{d^\delta} + 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (86)$$

als Gesamtformel für die Curie-Weiss-Temperatur des dimensionsreduzierten Systems. Der Dimensionsparameter δ variiert das Modell zwischen Draht- ($\delta = 2$) und

⁴⁸ Der Abstand der p -nächsten Nachbarn beträgt $d_{pnn} = a_0 \sqrt{p/2}$, wobei a_0 die Gitterkonstante bezeichnet.

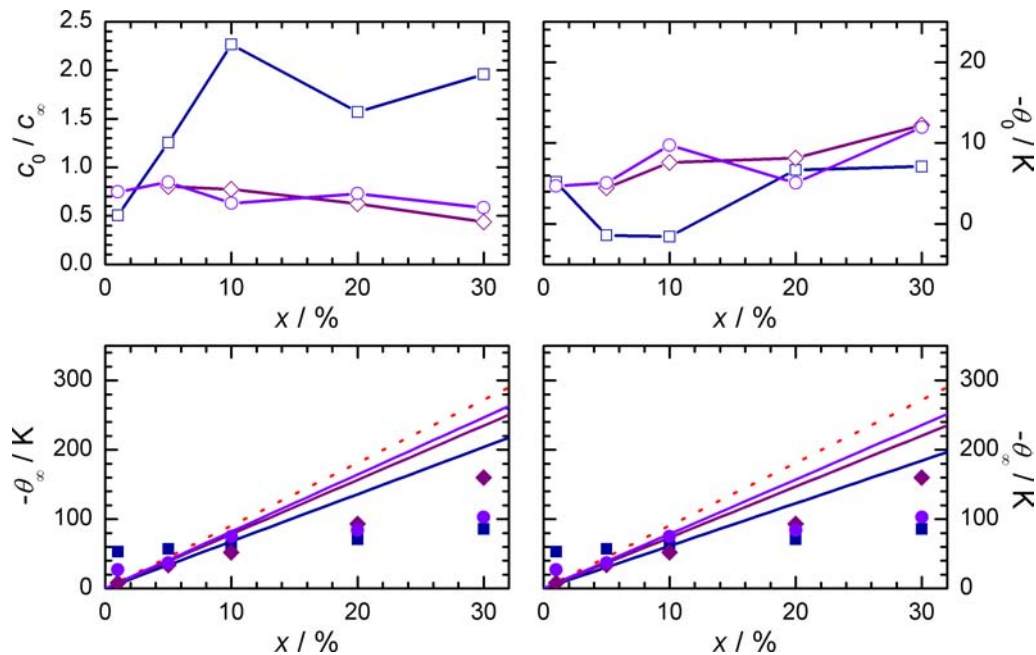


Abb. 5.16: Oben: Ergebnisse aus Fits (*stretched exponential*) der Temperaturabhängigkeit der Intensität. Oben links: Relativer Anteil isolierter Spins an der Gesamtheit aller Spins. Oben rechts: Curie-Weiss-Temperaturen isolierter Spins. Sie zeigen Werte von $|\theta_0| \leq 10\text{ K}$ und liegen damit sehr nahe an einem Curie-Verhalten. Unten: Curie-Weiss-Temperaturen stark wechselwirkender Spins (jeweils Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien stammen aus der Simulation der Curie-Weiss-Temperatur gemäß Gleichung (86) und wurden im unteren linken Diagramm als Draht-artig ($\delta = 2$), im unteren rechten Bild als kugelförmig ($\delta = 3$) angenommen. Die gepunktete Linie entspricht beide Male der Simulation als Bulk-System nach Gleichung (57).

kugelförmigen Nanopartikeln ($\delta = 3$). Der Vergleich der Modelle kann den unteren Bildern in Abb. 5.16 entnommen werden.

Alle Modelle, insbesondere die Beschreibung als Bulk-System, liefern auch in den $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Proben zu hohe Werte für die Curie-Weiss-Temperatur, die auch bei der Beschreibung als kugelförmige Nanopartikel noch bis zu einem Faktor zwei über den gemessenen Daten liegen. Die beste Beschreibung ergibt sich für die Proben mit dem Porendurchmesser 6 nm, bei denen auch die Auswertung der Curie-Weiss-Temperatur am unproblematischsten war.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die besten Resultate mit der Beschreibung kugelförmiger Nanopartikel erzielt wurden. Berücksichtigt man die Einfachheit des Modells und die Schwierigkeiten beim Ermitteln der Curie-Weiss-Temperatur, so muss

die Genauigkeit der Theorie sicherlich als zufrieden stellend angesehen werden und bestätigt die Vermutung, dass die Nanoporen nicht als lang ausgedehnter und voll gefüllter Draht betrachtet werden können. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sich kugelförmige Partikel bilden, die jeweils nicht magnetisch koppeln.

Unter Kenntnis der Curie-Weiss-Temperaturen und der Dimerisierungsenergie, die aus der ESR Linienbreite bestimmt wird (siehe nachfolgender Abschnitt 5.2.3.), lässt sich der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Intensität (qualitativ) beschreiben. Die Auswertung erfolgt auf Basis von Gleichung (85) (S. 98); die gewonnenen Fits und Parameter sind in den Abb. 5.15 bzw. 5.16 zusammengefasst. Alle Intensitäten lassen sich mit zur Linienbreite konsistenten Parametern beschreiben. Insbesondere fällt der in den Daten auffällige Übergangsbereich zwischen den beiden Curie-Weiss-Gesetzen in die Gegend von 100 K und passt damit zur Dimersierungsenergie, die etwa den gleichen Wert besitzt.

Der Anteil isolierter Spins, c_0/c_∞ , zeigt für die 6 nm und 9 nm Poren den erwarteten Trend, liefert jedoch in den 3 nm Poren vollkommen unphysikalische Werte. Für diese Porengröße erwies sich schon die Untersuchung der Hyperfein-Struktur als problematisch; die Ermittlung von Curie-Weiss-Temperatur und Dimer-Anteil scheitert hier vorallem an fehlenden Hochtemperatur-Intensitäten.

5.2.3. *Linienbreite*

Die Linienbreiten (Abb. 5.17) zeigen dieselben Charakteristika wie in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Daher lässt sich nicht nur wieder ihre Temperaturabhängigkeit durch die bekannten Modelle (79) und (82) beschreiben, sondern auch die zuvor gewonnenen Erkenntnisse über die Linienbreite bei 10 K und bei Raumtemperatur auf $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ anwenden.

Aus den Auswertungen der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (s. Abb. 5.18) lassen sich neben der Tieftemperatur-Linienbreite bei ca. 10 K auch der Hochtemperatur-Grenzwert und insbesondere die Dimerisierungsenergie E_{dim} ermitteln. Diese liegt bei Verwendung des *stretched exponential* Modells ohne nennenswerte Schwankungen bei etwa $E_{\text{dim}}/k_B \approx 100$ K. Dieser Wert kann als deutlich realistischer angesehen werden als derjenige, der sich aus dem zweiten Modell thermischer Aktivierung ergibt (bis zu $E_{\text{dim}}/k_B \approx 250$ K): Zum einen ist der Wendepunkt der Linienbreite im Bereich um 100 K angesiedelt, und zum anderen fällt dieser Wert auch mit dem Übergang der beiden Curie-Weiss-Gesetze in der inversen Intensität zusammen.

Der Tieftemperatur-Grenzwert der Linienbreite (vgl. auch den linken Graph von Abb. 5.19) wurde ohne Rücksichtnahme auf den zusätzlichen Anstieg, der sich unterhalb

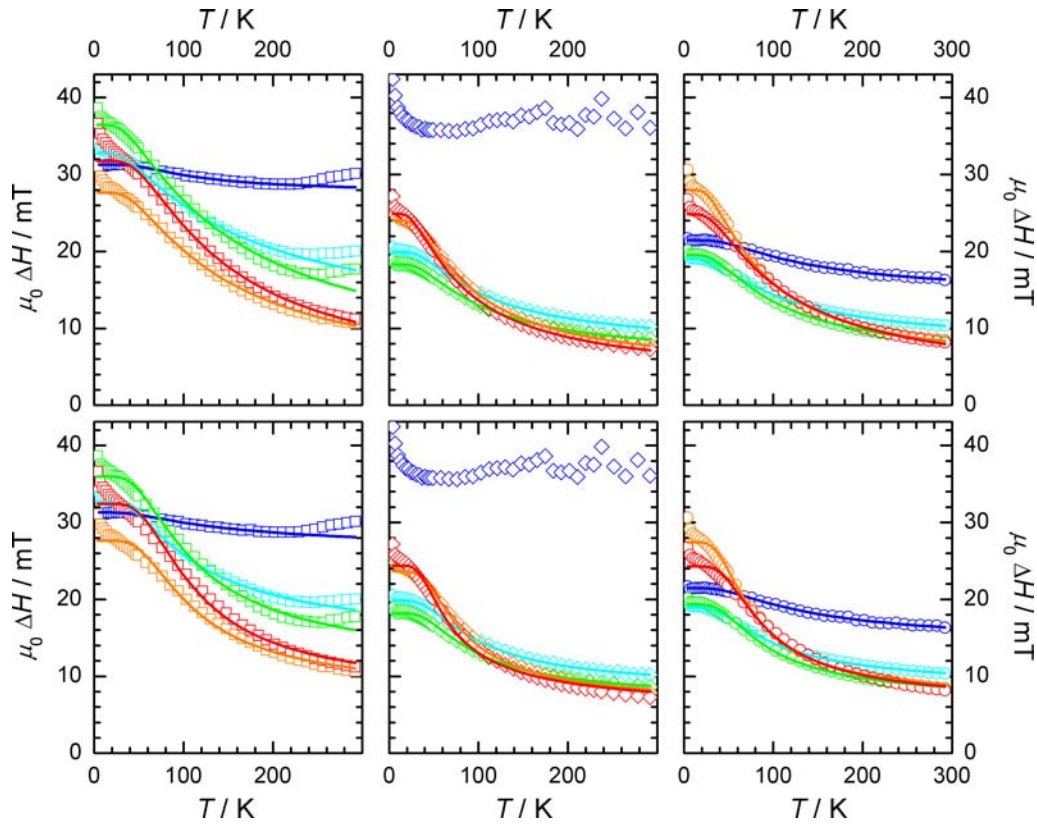


Abb. 5.17: Linienbreiten in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Jeweils v.l.n.r.: 3 nm, 6 nm und 9 nm Porendurchmesser (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines *stretched exponential* Fits nach Gleichung (79) (oben) und dem Modell thermisch aktivierter Dimere nach Gleichung (82) (unten).

▽ Mn Gehalt, Porendurchmesser ▷	3 nm	6 nm	9 nm
1 % Mn	0.63	n/a	1.00
5 % Mn	0.18	0.42	0.24
10 % Mn	0.30	0.18	0.09
20 % Mn	0.28	0.10	0.15
30 % Mn	0.60	0.05	0.13

Tab. 5.2: Vergleich der mittleren quadratischen Fehler χ^2 der beiden Fit-Modelle für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Die Zahlenwerte spiegeln das Verhältnis der χ^2 Werte von Modell 1 (*stretched exponential*) zu Modell 2 (thermisch aktivierte Dimere) wider. Werte kleiner (größer) als eins bedeuten, dass die Daten durch Modell 1 besser (schlechter) beschrieben werden als mit Modell 2.

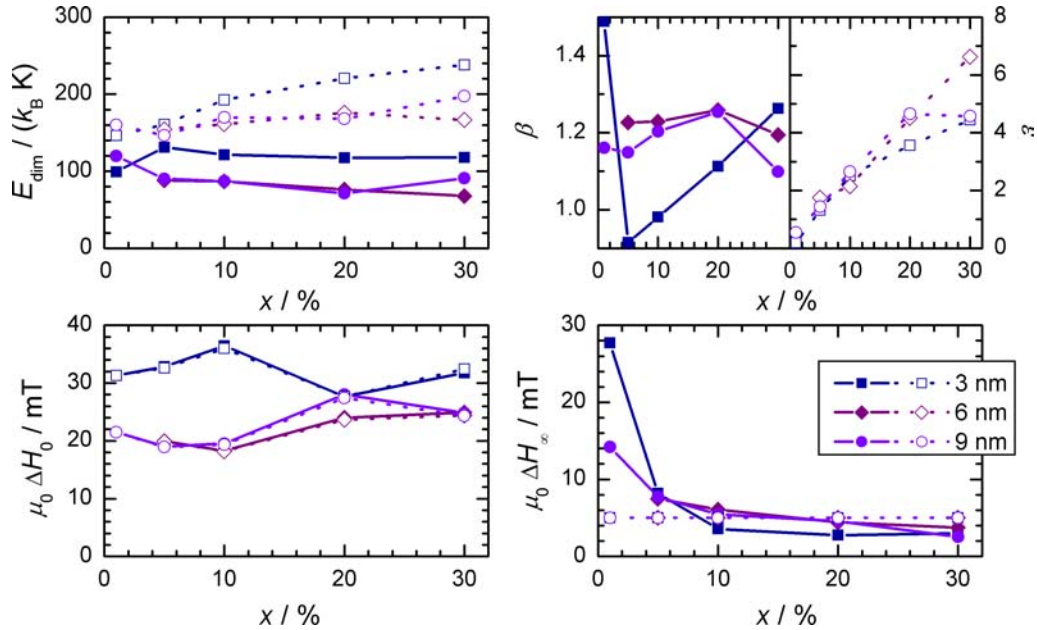


Abb. 5.18: Zusammenstellung der Ergebnisse aus Fits der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Die geschlossenen Datenpunkte (mit durchgezogenen Linien) stammen aus Modell 1 (*stretched exponential*; Gleichung (79)); die offenen Punkte (mit gestrichelten Linien) resultieren aus Modell 2 (thermisch aktivierte Dimere; Gleichung (82)). Die Linien dienen nur der besseren Zuordnung. Oben links: Thermische Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um dimerisierte Spins aufzubrechen. Oben rechts: Der Streckungsparameter β (nur Modell 1) streckt ($\beta < 1$) oder staucht ($\beta > 1$) den exponentiellen Abfall. Der Parameter ε gibt das Verhältnis von Dimeren und Nicht-Dimeren bei Modell 2 an. Unten: Grenzwerte der Linienbreite für tiefe Temperaturen (links) und hohe Temperaturen (rechts).

von etwa 10 K ereignet, ermittelt. Genau wie bei $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ sind auch hier die Werte 3 nm gegenüber den höheren Porendurchmessern deutlich erhöht und annähernd unabhängig von der Mn Konzentration. Die 6 nm und 9 nm Poren erfahren einen Anstieg mit x , der jedoch etwas schwächer ausgeprägt ist als in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Es handelt sich dabei zweifelsfrei um einen echten Effekt durch die Dimensionsreduzierung.

Ausgehend von Gleichung (69) (S. 86) ergibt sich unter Berücksichtigung der geänderten Gitterkonstante

$$H_{\text{dip,nd}}(x) \approx 34.59 \text{ kA/m} \cdot \sqrt[n]{x^3} \quad (87)$$

(43.45 mT) als Dipolarbeitrag und damit als Anstieg der Linienbreite. Wie zuvor ist $n = 1$ für die 3 nm Poren und $n = 3$ für alle anderen. Der darunter liegende Offset, der

durch Hyperfein- und Kristallfeld-Wechselwirkung bestimmt ist, ist in den 3 nm Poren mit 26.1 kA/m (32.8 mT) ungefähr doppelt so hoch wie in den 6 nm und 9 nm Poren, wo Werte von 14.9 kA/m (18.7 mT) bzw. 12.8 kA/m (16.1 mT) beobachtet werden. Diese Erhöhung lag in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nur bei etwa einem Faktor 1.4, was unter Umständen daran liegen könnte, dass bei 10 K noch ein schwacher Austausch – vorallem zu den übernächsten Nachbarn – spürbar ist, der in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ etwas stärker als in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ist. Für diese These spricht, dass die Übernächst-Nachbar Wechselwirkung in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ stärker ausgeprägt ist als in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Genausogut können jedoch geringe Abweichungen im Durchmesser der Poren, ihrem Füllgrad oder der Partikelgröße des semimagnetischen Halbleiters für diesen Effekt verantwortlich sein.

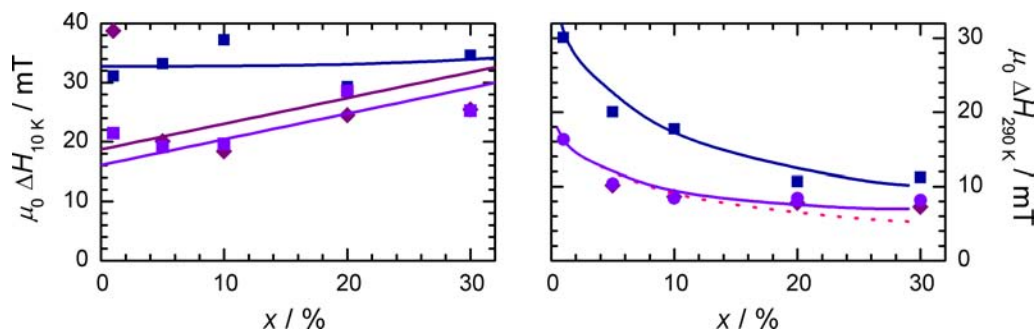


Abb. 5.19: Abhängigkeit der Linienbreite von der Mn Konzentration bei niedriger (10 K; links) und hoher Temperatur (290 K; rechts). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis theoretischer Berechnungen nach Gleichung (87) (links) und Gleichung (88) (rechts). Sie berücksichtigen jeweils die Dipolar-Wechselwirkung. Die gepunktete Linie stellt Theoriewerte nach [33] ohne Dipolar-Korrektur dar und entspricht damit Gleichung (88) mit $\eta = 1$ und $\zeta = 0$.

Das andere Ende des Messbereichs stellt die Raumtemperatur-Linienbreite (rechter Graph in Abb. 5.19) dar. Die 6 nm und 9 nm Poren äußern sich in praktisch identischen Raumtemperatur-Werten, wohingegen die Linien in den Proben mit 3 nm Durchmesser deutlich breiter sind. Bei $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ wurde gezeigt, dass in diesen der Einfluss der Dipolar-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann, aber durch den abgeschwächten Austausch an den (vergleichsweise großen) Nanopartikel-Oberflächen ein Skalierungsfaktor zu den Literaturdaten benutzt werden muss (Gleichung (71) auf S. 88). Dies ist auch bei $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ der Fall, da die Tieftemperatur-Betrachtung gezeigt hat, dass in den 3 nm Poren keine nennenswerten Dipolarbeiträge auftreten. Als Skalierungsfaktor ergibt sich hier $\eta = 1.9$. Er kann auf einen schwächeren Nächst-Nachbar-Austausch als in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ zurück zu führen sein, wo $\eta = 1.7$ beobachtet wurde. Dies wäre in Einklang mit der schwächeren Nächst-Nachbar-Wechselwirkung in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$; dennoch lassen sich Variationen in Partikelgröße oder Füllgrad nicht mit Sicherheit ausschließen.

Die Daten der 6 nm und 9 nm Poren lassen sich ohne weitere Korrektur der Literatur-Linienbreiten, d.h. mit $\eta = 1$, beschreiben. Um die Formel hierfür anzugeben, genügt es, in Gleichung (77) (S. 90) das Dipolarfeld auszutauschen, da das zweite Moment der Hyperfein-Struktur in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nicht nennenswert von dem in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ abweicht:

$$\Delta H_{290\text{K}}(x) = \eta \cdot \Delta H_{\text{theo}}(x) \cdot \left[1 + \left(\frac{\zeta \cdot 34.59 \text{ kA/m} \cdot \sqrt[3]{x^3}}{9.24 \text{ kA/m}} \right)^2 \right] \quad (88)$$

liefert bereits für $\zeta = 1$ (und $\eta = 1$) eine gute Anpassung an die Daten der 6 nm und 9 nm Poren.

Insgesamt verhalten sich die $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Proben auch in der Linienbreite wie erwartet sehr ähnlich zu $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Die größeren Porendurchmesser zeigen ein Volumen-dominiertes Verhalten, in dem i.W. derselbe Austausch wie im Bulksystem beobachtet wird. In den kleineren Nanoporen dominieren Oberflächen-Effekte. Auf Grund der reduzierten Zahl nächster Nachbarn beobachtet man hier effektiv einen verringerten Austausch und damit eine breitere Linie.

5.2.4. *Feldabhängigkeit der Magnetisierung*

Die Clusterbildung von Spins ist ein Zustand, der durch Zuführung von Energie aufgehoben werden kann. Wie bislang gesehen, ist dies durch Temperatur-Erhöhung möglich und tatsächlich beobachtbar. Alternativ ist es aber auch denkbar, die Probe einem magnetischen Feld auszusetzen und dabei die magnetische Feldstärke zu erhöhen. Um die Aufhebung der Dimere zu beobachten, bietet es sich dann an, die magnetische Suszeptibilität oder die Magnetisierung zu bestimmen: Da sich dimerisierte Spins während dieses Zustands gegenseitig aufheben und somit keinen Beitrag zur Magnetisierung leisten, würde man einen sprunghaftigen Anstieg in der Magnetisierung erwarten, wenn die Dimere ab einer bestimmten Feldstärke H_{dim} aufgebrochen werden und plötzlich einen Beitrag leisten.

Shapira und Oliveira haben 1987 gezeigt [55], dass das tatsächlich möglich ist (Abb. 5.20 rechts). Sie maßen die Hochfeld-Magnetisierung von $\text{Cd}_{0.977}\text{Mn}_{0.023}\text{S}$ und beobachteten dabei das Auftreten einer Stufe. Der Effekt setzt ab etwa $H_{\text{dim}} \approx 10.7 \text{ MA/m}$ (13.5 T) ein. Bis dahin scheint die Magnetisierung bereits gesättigt, als man noch eine weitere Zunahme der Magnetisierung um etwa 3.5% beobachtet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass oberhalb von 17.5 MA/m (22 T; Grenze der Messung) noch weitere Beiträge erfolgen.

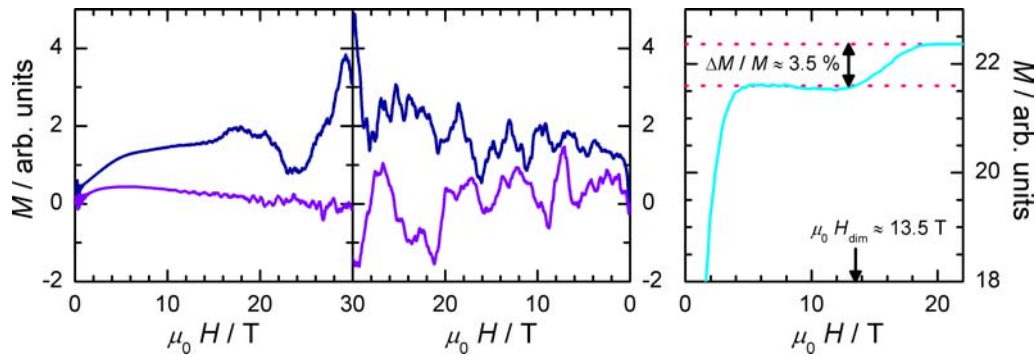


Abb. 5.20: Rechts: Magnetisierungs-Sprünge in $\text{Cd}_{0.977}\text{Mn}_{0.023}\text{S}$, aufgenommen bei 1.25 K. Literaturdaten nach [55]. Ab einem Feld von etwa 10.7 MA/m (13.5 T) können dimerisierte Spins aufgebrochen werden und zur Magnetisierung beitragen. Links: Hochfeld-Messungen der Magnetisierung an $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{S}$ (3 nm und 9 nm Porendurchmesser) in Abhängigkeit des externen Magnetfelds. Die Messung wurde bei 0.5 K auf- und abwärts durchgeführt. Das Rauschen ist aber größer als die 3.5 %, die der zu beobachtende Effekt ausmacht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, diesen Sprung in der Magnetisierung auch in den mesoporösen Proben zu beobachten. Die Untersuchung des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Systems schied von vornherein aus, da es laut Literatur eine noch höhere magnetische Feldstärke als $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ zur Beobachtbarkeit eines Effekts erfordert. Daher sollten $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Proben aller Porendurchmesser mit einem Mn Gehalt von jeweils 5 % für die Messung zum Einsatz kommen. Die Untersuchung am Lehrstuhl Experimentalphysik 5 (Universität Augsburg) war nicht möglich, da die zur Verfügung stehenden Messsysteme entweder nur Feldstärken von maximal 5.6 MA/m (7 T; PPMS und MPMS by *Quantum Design*) generieren können oder Magnetisierungsmessungen zu höheren Feldern zu schlechte Auflösungen liefern. Der Auftrag wurde daher an Frau Veronika Fritsch vom *Los Alamos National Laboratory* (New Mexico, USA) vergeben. Das dortige Hochfeld-Labor erreicht mit Hilfe eines 1.4 GW Generators gepulste magnetische Feldstärken von bis zu 48 MA/m (60 T).

Leider war die im Versuch einsetzbare Probenmenge auch hier nicht ausreichend, um die Fragestellung zweifelsfrei zu klären. Wie in Abb. 5.20 links zu erkennen, war das Rauschen der Messung größer als der zu erwartende Effekt. Man erkennt zwar in der aufwärtigen Messung der 3 nm Probe (oberer Graph) eine Stufe bei etwa 12.7 MA/m (16 T); ob sie tatsächlich echt ist oder ein Artefakt der Messung, vermochte nicht abschließend geklärt zu werden.

Inzwischen liegen neben den 5 % Proben auch solche mit einem Mn Gehalt von 2 %

vor. Neue Versuche, eine aussagekräftige Messung zu erhalten, waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit im Gange, konnten jedoch nicht mehr berücksichtigt werden.

5.2.5. *Fazit*

Das in MCM eingelagerte $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ verhält sich i.W. wie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Nennenswerte Unterschiede lassen sich nicht feststellen. Allerdings scheint es, als ob vereinzelte Proben dieses Systems etwas geringere Qualität hatten als ihre $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Pendanten.

5.3. β -MnS

Neben den bislang vorgestellten Mischreihen wurden auch Untersuchungen an reinem MnS durchgeführt. Da hiervon verschiedene Modifikationen existieren, musste eine Entscheidung für eine davon getroffen werden. Die Wahl fiel auf β -MnS, obwohl es sich dabei um keine stabile Form handelt. Dafür ist dessen Präparation — anders als bei α -MnS — bei Raumtemperatur möglich, wodurch unkontrollierte Reaktionen, wie etwa die Gefahr der Bildung von MnO mittels des Sauerstoffs aus den Silikat-Wänden, wegfallen und somit die Reinphasigkeit deutlich besser zu kontrollieren ist.

5.3.1. *Bulk*

β -MnS in Bulk Form ist ein Antiferromagnet mit einer Néel Temperatur von 80 K (hexagonale Struktur) bzw. 100 K (FCC-Struktur). Bei der Annäherung an einen solchen Übergang erfolgt typischerweise zunächst eine Verbreiterung des ESR-Signals, bevor es schließlich vollständig verschwindet. Dies hängt damit zusammen, dass in einem Antiferromagneten für kleine Magnetfelder die Eigenfrequenz f (Larmor-Frequenz) des Systems nicht mehr proportional zum angelegten Magnetfeld ist. Insbesondere bildet sich dabei eine Energielücke aus, die dazu führt, dass bei niedrigen Mikrowellen-Frequenzen überhaupt keine Resonanz mehr erfolgen kann (Abb. 5.21).

Dieser Effekt tritt auch in MnS auf. Abb. 5.22 zeigt einen Farbplot, bei dem das ESR-Signal in der H - T -Ebene durch einen Farbcode visualisiert wird. Zur besseren Übersicht wurde für den Signal-Nullpunkt die Farbe *weiss* gewählt. Man erkennt, dass mit fallender Temperatur zunächst eine Verbreiterung der Linie auftritt. Unterhalb von etwa 120 K wird das Signal schwach, lässt sich aber durch einen Fit noch bis 100 K verfolgen.

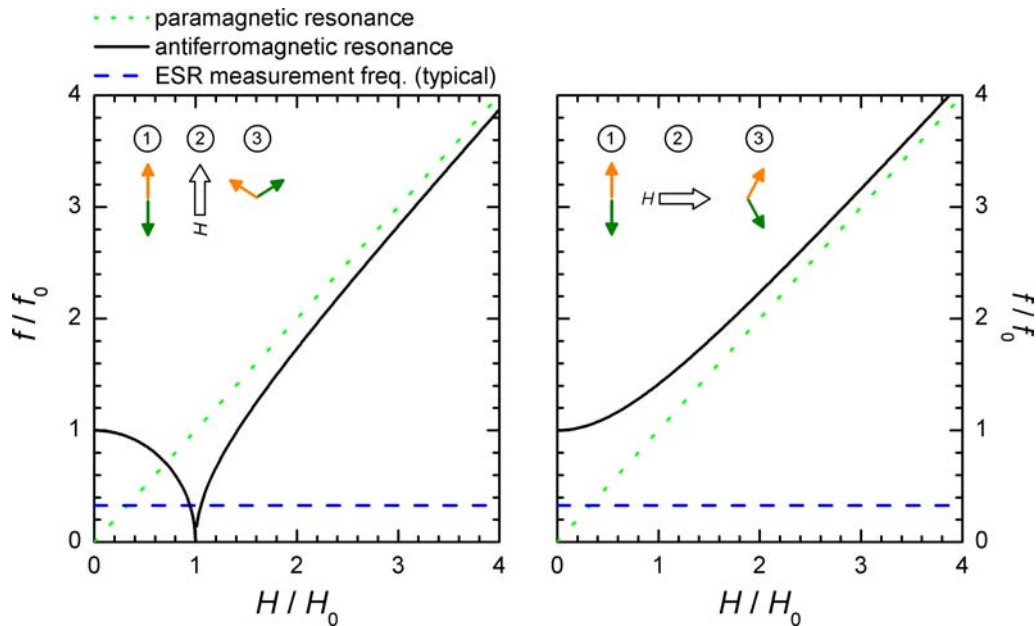


Abb. 5.21: Abhängigkeit der Larmor-Frequenz vom Magnetfeld. Links: Magnetfeld parallel zur leichten Achse des Antiferromagneten. Weil das innere Austauschfeld erst durch das externe Feld kompensiert werden muss, fällt die Larmor-Frequenz von einem endlichen Wert f_0 bei $H = 0 \text{ A/m}$ zunächst auf 0 Hz ab. Bei der zugehörigen Feldstärke H_0 erfolgt ein Spinflop, bei dem die Spins gekantet antiferromagnetisch ausgerichtet werden. Rechts: Magnetfeld senkrecht zur leichten Achse. Für $H = 0 \text{ A/m}$ besitzt die Eigenfrequenz ebenfalls einen endlichen Wert f_0 . Eine Kantung ist hier allerdings direkt möglich; ein Spinflop erfolgt nicht. Dadurch steigt die Eigenfrequenz mit zunehmendem Feld an, sodass für ESR-Frequenzen $f_{\text{ESR}} < f_0$ keine Resonanz beobachtet wird (AFM Energielücke [35]).

Darunter bleibt nur noch ein sehr schwaches paramagnetisches Restsignal zurück, das bei tiefen Temperaturen einen Curie-Beitrag zur Intensität leistet.

Bei der Auswertung wurde daher versucht, das Signal des MnS-Antiferromagneten vom paramagnetischen Restsignal zu trennen, indem der Fit – beginnend bei 4 K – bis zu möglichst hohen Temperaturen noch mit zwei Linien beschrieben wurde. Dies geht noch deutlich überhalb des Phasenübergangs gut; allerdings enthält die Linie des Restsignals ab etwa 180 K auch Intensitätsanteile des Hauptsignals (s. Linienbreite und Intensität in Abb. 5.23). Für die Darstellung der Intensität wurde bis 180 K das Signal verwendet, das eindeutig der antiferromagnetisch ordnenden Linie zugeordnet werden kann, wohingegen oberhalb dieser Temperatur die Gesamtintensität verwendet wurde.

In Abb. 5.23 (rechts) sind Spektren einiger exemplarischer Temperaturen zusammen mit dem durchgeführten Fit dargestellt. Die oberen beiden Spektren zeigen Signale

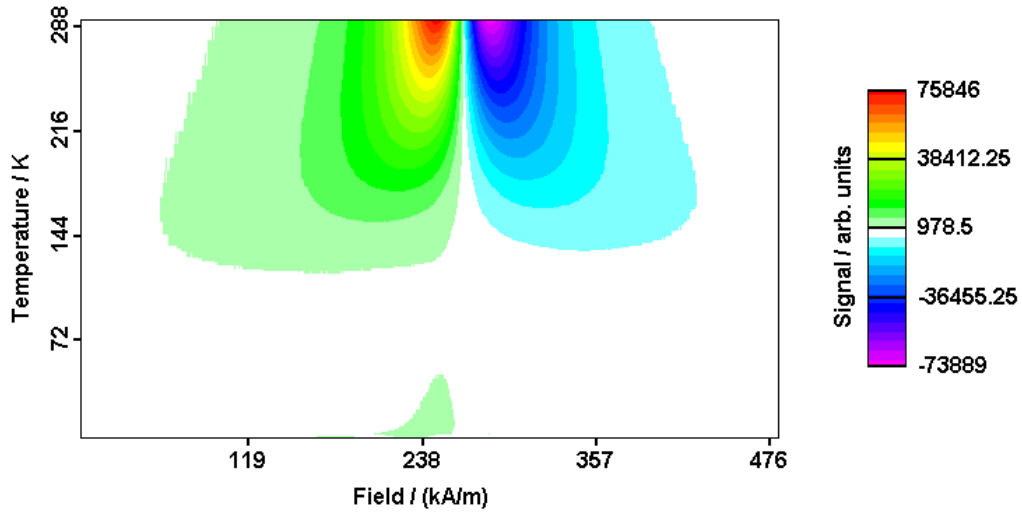


Abb. 5.22: Signalverlauf in Bulk MnS. Von Raumtemperatur kommend, verbreitert sich das Signal zunächst, um schließlich am antiferromagnetischen Übergang zu verschwinden. Zur besseren Darstellung ist dem Nullpunkt des Signals die Farbe weiss zugeordnet.

oberhalb des antiferromagnetischen Übergangs; in den unteren beiden ist bereits nur noch das Restsignal zu sehen. Das mittlere Spektrum wurde im Bereich des Übergangs aufgenommen. Es ist eine verzerrte Lorentz-Linie zu erkennen, die dadurch entsteht, dass die Amplitude des — nahe am Übergang stark verbreiterten — Signals von MnS in einer ähnlichen Größenordnung wie die des Restsignals ist, welches jedoch eine vergleichsweise schmale Breite besitzt.

Was die Linienbreiten angeht, so bestätigt die Auswertung (in Abb. 5.23 links oben) den ersten optischen Eindruck aus der Farbdarstellung: Solange das Signal noch verfolgt werden kann, erfolgt zum Übergang hin eine starke Verbreiterung. Theoretisch erwartet man eine Divergenz der Linienbreite bei T_N , welche durch

$$\Delta H \sim \frac{1}{(T - T_N)^\alpha} \quad (89)$$

beschrieben wird. Dabei ist α ein kritischer Exponent. Wählt man den Literaturwert von 80 K für T_N , so ergibt sich daraus ein kritischer Exponent $\alpha \approx 1.1$. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit früherer Literatur [21], die einen Exponenten zwischen 0.75 und 1.25 erwartet. Neuere Rechnungen [3] zeigen jedoch, dass für einen isotropen dreidimensionalen Heisenberg Antiferromagneten ein Wert von 1.7 erwartet

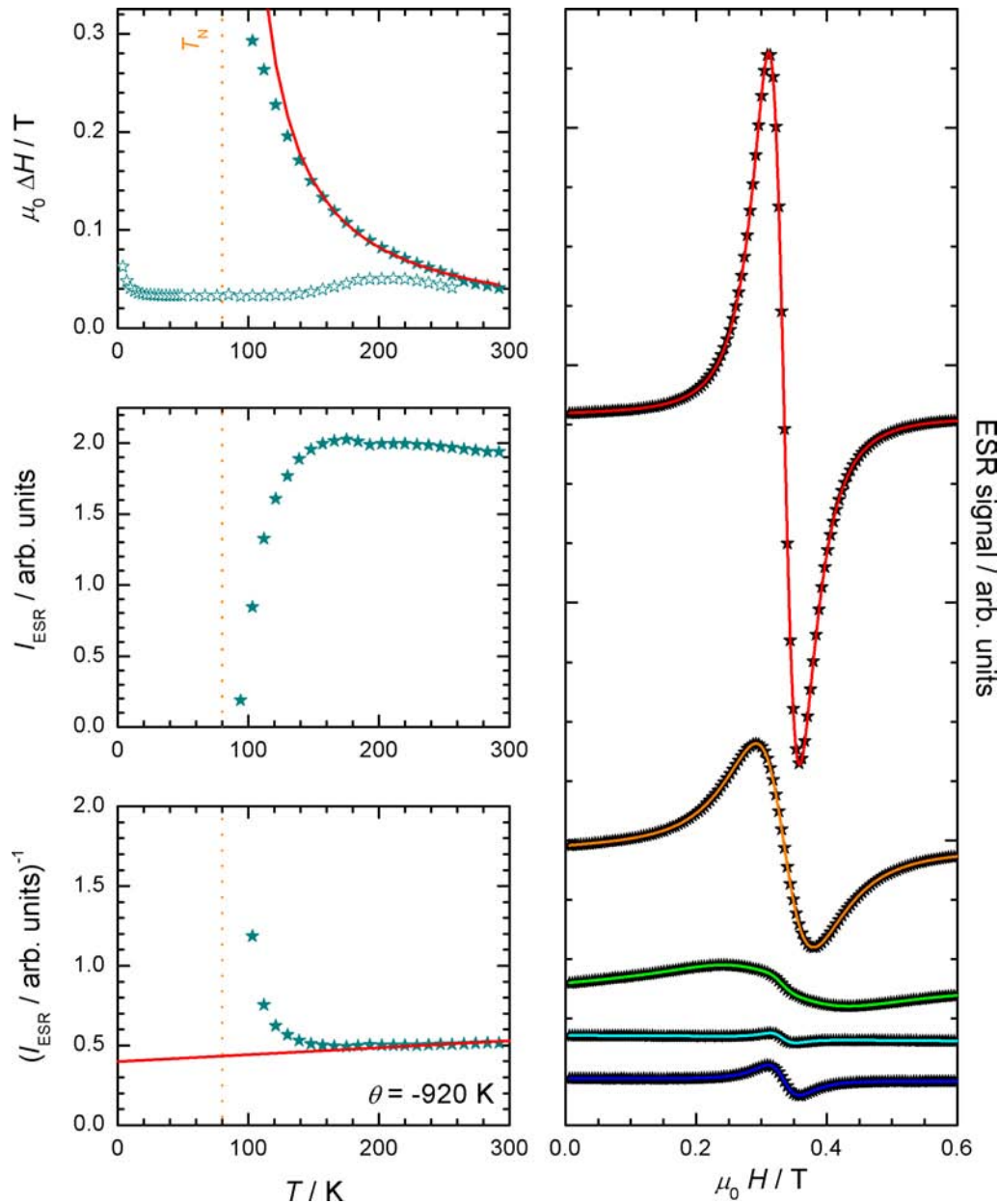


Abb. 5.23: Zusammenstellung der ESR-Ergebnisse in MnS (Bulk). Links (v.o.n.u.): Linienbreite, Intensität und inverse Intensität. Für den Fit wurden zwei Linien angesetzt, um das Restsignal (offene Symbole) beschreiben zu können. Die durchgezogene Linie im oberen Bild entspricht einer Beschreibung der Linienbreite als $\Delta H \sim (T - T_N)^{-\alpha}$. Der kritische Exponent ist $\alpha = 1.1$. Die Gerade im untersten Bild zeigt das Curie-Weiss-Gesetz an. Aus ihr lässt sich die Curie-Weiss-Temperatur zu ca. -920 K bestimmen. Die gepunktete Linie entspricht dem Literaturwert für die Néel Temperatur (80 K). Rechts: Exemplarische Spektren der Temperaturen 292 K, 202 K, 139 K, 94 K und 10 K (v.o.n.u.; Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit.

wird. Die Abweichung hiervon könnte ein Indiz für die starke geometrische Frustration von β -MnS sein, das einen Frustrationsindex von 11.7 besitzt.

Das Restsignal weist dagegen eine weit gehend constante Breite auf, die erst bei sehr tiefen Temperaturen zunimmt. Der g -Wert liegt bei dem für Mn typischen Wert von $g \approx 2$.

Um die Ordnungstemperatur abzuschätzen, eignet sich die Intensität besser als die Linienbreite, da ihr Abfall schärfer erfolgt als die Linienverbreiterung (Abb. 5.23 links mittig). Sie suggeriert eine Néel Temperatur von etwa 85 K, was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 80 K in hexagonalem β -MnS ist. Gleiches gilt für die Curie-Weiss-Temperatur, deren Wert aus der inversen Intensität ermittelt werden kann und $\theta \approx -920$ K beträgt (Literaturwert: -932 K). Da der paramagnetische Bereich allerdings recht schmal ist, ist dieser Wert wegen des sehr flachen Verlaufs der inversen Intensität sehr sensitiv gegen minimale Verschiebungen der Curie-Weiss-Geraden und dürfte somit einen Fehler von möglicherweise bis zu $\pm 20\%$ aufweisen.

Aus den ESR Messungen kann der vorliegenden Probe eine gute Probenqualität bescheinigt werden. Weder Linienbreite noch Intensität zeigen Anzeichen eines Übergangs in der Nähe von 150 K, wodurch die Bildung von α -MnS mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die Abgrenzung zwischen kubischem und hexagonalem β -MnS fällt dagegen schwerer, weil ihre Kenndaten sehr dicht beieinander liegen. Die Daten sprechen aber eher für die hexagonale als für die kubische Struktur. Somit können sie als Referenz für die nachfolgenden Messungen an nanostrukturiertem MnS dienen.

5.3.2. *MnS in MCM*

Die Diskussion über dimensionsreduziertes MnS soll in Richtung absteigender Porendurchmesser erfolgen: 11 nm, 8 nm, 6 nm und zuletzt 3 nm.

Als größter Porendurchmesser stand eine 11 nm Probe zur Verfügung, deren Ergebnisse in Abb. 5.24 dargestellt sind. Man beobachtet auch hier wieder den Mn typischen g -Wert von $g \approx 2$. Auch sind die Spektren ebenfalls durch zwei Lorentz förmige Linien beschreibbar: eine schmale und eine breitere Linie. Die schmale Linie verbleibt über einen weiten Temperaturbereich bei $\Delta H \approx 21$ kA/m (26 mT) und steigt erst zu tiefen Temperaturen hin an. Unterhalb von etwa 22 K zeigen die Spektren eine schwach ausgeprägte Hyperfein-Struktur.

Für die schmale Linie kommen mehrere Ursachen in Betracht. Vorstellbar wäre

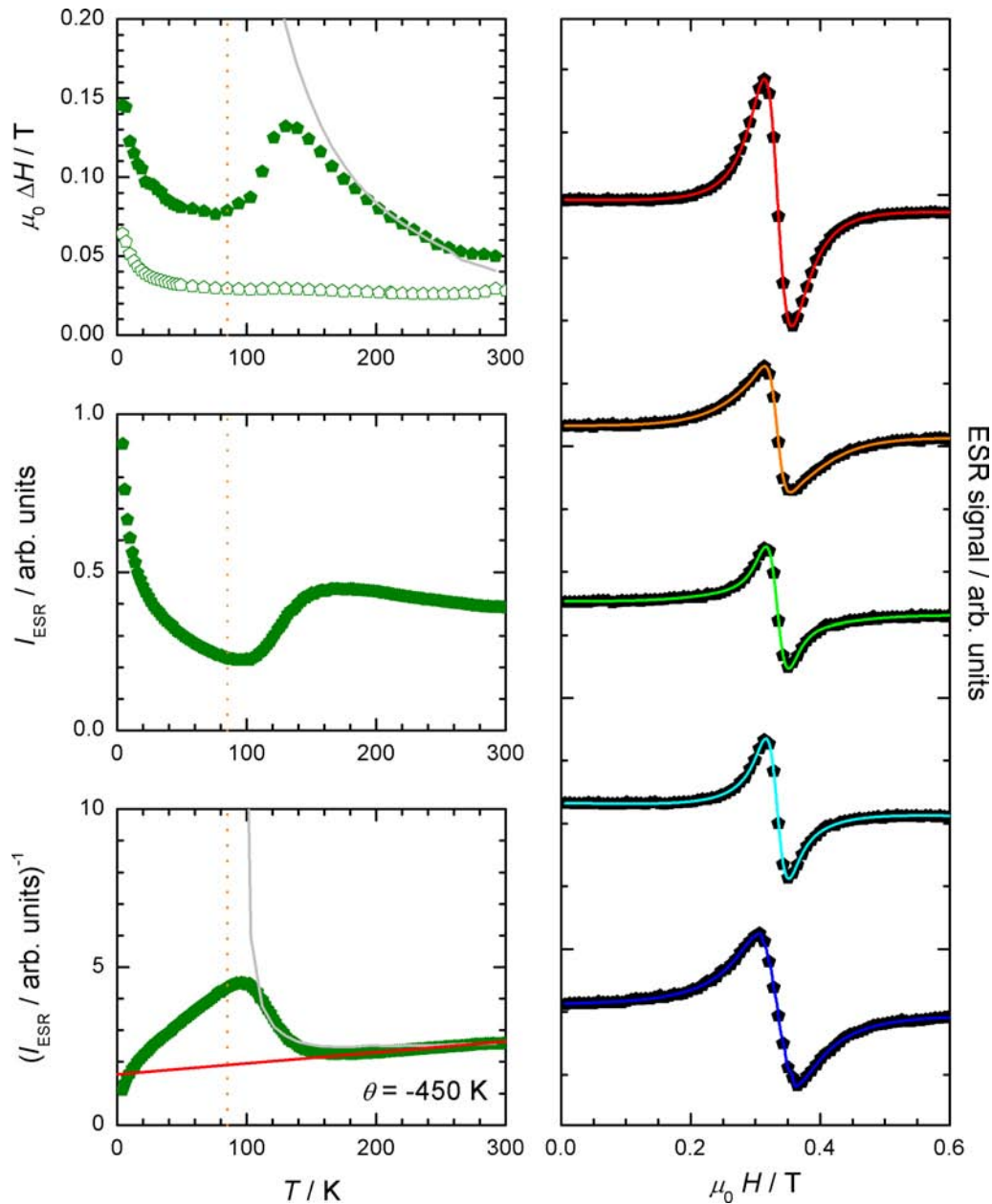


Abb. 5.24: ESR-Ergebnisse von MnS in 11nm MCM Poren. Links (v.o.n.u.): Linienbreite, Intensität und inverse Intensität. Der Fit wurde mit zwei Dyson-Linien durchgeführt. Die gepunkteten Linien markieren jeweils die Néel Temperatur von MnS (Bulk). Die hell grauen Linien entsprechen denen in Bulk und sind nur zum Vergleich mit eingezeichnet. Die Gerade im linken unteren Bild stellt den Curie-Weiss-Verlauf der Suzeptibilität dar. Ihr entnimmt man $\theta \approx -450$ K. Rechts: Exemplarische Spektren bei (v.o.n.u.) 292K, 202K, 139K, 94K und 10K (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit.

etwa die Existenz einzelner MnS Moleküle, die durch nicht vollständig gefüllte Poren auftreten könnten; sie würden ein reines Curie-Verhalten zeigen. Aber auch ein Oberflächen-Effekt, der dann vom Porendurchmesser abhängen müsste, ist denkbar: An der Oberfläche befindliche Ionen sind magnetisch nur schwach an das Restsystem gekoppelt und besitzen eine deutlich reduzierte Anzahl nächster Nachbarn. Sie würden damit kaum zu langreichweitiger Ordnung beitragen und ebenfalls ein Curie-Verhalten zeigen. Schließlich könnte es sich aber um Reste von Mn-Acetat handeln, die sich bei der Probenpräparation nicht vollständig umgesetzt haben. Diese Möglichkeiten werden im weiteren Verlauf nochmals aufgegriffen und im Zusammenhang mit der Suszeptibilität in Abschnitt 5.3.3. nochmals diskutiert werden.

Die breite Linie besitzt ihren Ursprung im Verhalten des Bulksystems. Sie stammt zumindest aus dessen breiter Linie, enthält aber eventuell auch Anteile von dessen schmaler Linie. Oberhalb von etwa 170 K entspricht ihr Verlauf noch annähernd dem des Bulksystems, divergiert aber darunter nicht. Die Linie wird vielmehr nochmals schmaler und verbreitert erst wieder bei tiefen Temperaturen. Damit zeigt sie noch Anzeichen der einsetzenden antiferromagnetischen Ordnung, die allerdings nicht mehr voll ausgeprägt ist. Da die Poren nicht vollständig gefüllt sind, existieren vermutlich Bereiche, die tatsächlich noch ordnen, wohingegen in anderen bereits eine Unterdrückung dieser Ordnung erfolgt. Dies kann etwa dadurch zu Stande kommen, dass durch das Silikat-Gerüst die Ausdehnung des MnS nach oben beschränkt ist (hier auf 11 nm), aber die Nanopartikel nicht zwangsweise voll ausgefüllt sein müssen. Wäre das der Fall, so würde sich diese Probe wahrscheinlich sehr ähnlich wie Bulk verhalten, weil die Dimensionen noch nicht klein genug sind, der antiferromagnetischen Kopplung Einhalt zu gebieten. Anders gesagt stehen fast jedem Atom genügend nächste Nachbarn zur Verfügung, um deren Spins antiferromagnetisch zu ordnen.

Es ist aber auch denkbar, dass die Ordnung (nur) an der Porenoberfläche gebrochen wird. Die dort befindlichen MnS Moleküle erfahren ein verändertes Austauschfeld, weil sie nicht mehr in alle Richtungen von weiteren MnS Molekülen umgeben sind. Ihre Spins sind daher auch nicht gezwungen, sich antiparallel zu ihren nächsten Nachbarn zu stellen.

Die (inverse) Intensität zeigt ein paramagnetisches Verhalten oberhalb von etwa 150 K. Aus der Curie-Weiss-Geraden lässt sich die Curie-Weiss-Temperatur zu etwa -450 K bestimmen. Sie ist betragsmäßig deutlich kleiner als in Bulk und liegt etwa mittig zwischen letzterem und $\theta = 0$ K, was man bei vollständiger Unterdrückung der Ordnung erwarten würde.

Die angesprochene Hyperfein-Struktur bei tiefen Temperaturen weist eine Hyperfein-Constante von 7.56 kA/m (9.5 mT) auf. Da bei reinem MnS kaum von

"schwach verdünnten Mn Ionen" gesprochen werden kann, ist hier ziemlich offensichtlich, dass diese Struktur aus den schwach gebundenen Mn Ionen an der Oberfläche der Poren her rührt. Sie passt vom Wert der Hyperfein-Constanten her zu der in den verdünnten Systemen vorgestellten Systematik und bestätigt damit die These, dass sich der Oberfläche nahe Mn Atome in einer Hyperfein-Constanten in der Größenordnung von $\delta H = 7.5 \text{ kA/m}$ äußern.

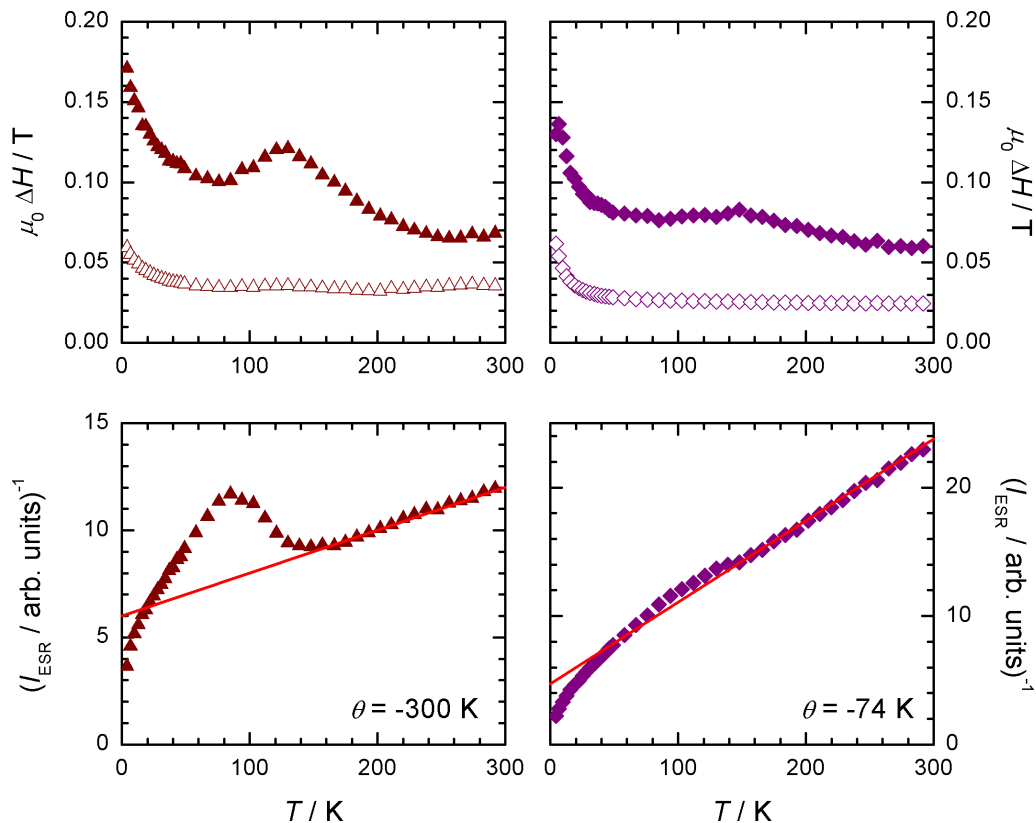


Abb. 5.25: Linienbreite und inverse ESR-Intensität von MnS in 8nm (links) und 6nm (rechts) Poren. In beiden Proben ist der antiferromagnetische Übergang noch sichtbar, jedoch zusehends abgeschwächt. Aus der Curie-Weiss-Geraden (durchgezogene Linien) entnimmt man eine Curie-Weiss-Temperatur von etwa -300K bzw. -74K.

Mit dem Übergang zu kleineren Porendurchmessern ist der magnetische Übergang graduell schwächer ausgeprägt (Abb. 5.25). Das Signal besteht dabei weiterhin aus zwei Lorentz förmigen Linien, deren schmalere eine Breite von etwa 24 kA/m (30 mT) aufweist und weit gehend von der Temperatur unabhängig verläuft.

Die breitere Linie, die die antiferromagnetische Ordnung charakterisiert, zeigt — wie schon zuvor in den 11 nm Poren — eine Anomalie bei 130 K (8nm) bzw. 148 K (6nm). Die Ordnung setzt dabei nur teilweise ein und wird im weiteren Temperaturverlauf

vom Curie Verhalten des ungeordneten Anteils überdeckt. Die höhere Temperatur der Anomalie bei der 6nm Probe deutet darauf hin, dass dieser Effekt hier bereits deutlich früher einsetzt, weil der Hauptanteil der Spins in dieser Probe keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr ausbildet.

Die inversen Intensitäten (in Abb. 5.25 unten) bestätigen dies: während in den 8nm Poren noch deutliche Abweichungen von der Curie-Weiss-Geraden erkennbar sind, gibt es in der 6nm Probe nur noch eine leichte Schulter, die auf die einsetzende Ordnung hindeutet. Die Curie-Weiss-Temperatur sinkt dabei von zuvor etwa -450 K (11 nm) über -300 K (8 nm) auf -74 K (6 nm).

Die kleinsten Poren wiesen einen Durchmesser von 3 nm auf und sind in Abb. 5.26 zusammengefasst.

Die Intensität zeigt über fast den gesamten Temperaturbereich einen Curie-Weiss-Verlauf mit $\theta = -22$ K. Nur bei tiefen Temperaturen (unterhalb von etwa 25 K) ergeben sich leichte Abweichungen. Anzeichen auf einsetzende Ordnung sind auch hier nicht zu erkennen.

Wie bei den bisherigen Proben lassen sich die Daten wieder am besten mit zwei Lorentz-Linien beschreiben, von denen die schmalere Linie wieder eine Breite um 20 kA/m (25 mT) aufweist und weit gehend Temperatur unabhängig ist. Das trifft nun auch auf die breite Linie zu, die hier keinerlei Anomalie mehr zeigt. Sie ändert sich zwischen etwa 45 K und Raumtemperatur nur geringfügig von etwa 48 kA/m auf 40 kA/m (60 mT ... 50 mT).

Die schmale Linie ist also in allen MnS Proben enthalten, und zwar mit jeweils derselben Linienbreite, aber stark unterschiedlicher Intensität (vgl. dazu auch Abschnitt 5.3.3.). Den höchsten relativen Anteil am Gesamtspektrum erreicht dieses Signal in den kleinsten Poren, und umgekehrt. Seine Existenz könnte durch einen Oberflächen-Effekt, durch isolierte MnS Moleküle oder durch Mn-Acetat Reste verursacht werden, wobei letzteres zunächst am plausibelsten scheint, wenn man Abb. 5.27 betrachtet. Sie zeigt die Linienbreite und die inverse Intensität von Mn-Acetat. Dessen Einlagerung in MCM hat kaum Einfluss auf die ESR-Ergebnisse.

Die Linienbreite von Mn-Acetat liegt bei etwa 20 kA/m bis 24 kA/m (25 mT ... 30 mT) und steigt zu tiefen Temperaturen hin auf 48 kA/m (60 mT) an. Die Intensität verläuft Curie-Weiss artig mit einer Curie-Weiss-Temperatur um 20 K, die im Bulksystem geringfügig von der des in MCM eingelagerten Mn-Acetat abweicht.

Die in den MnS Proben beobachteten schmalen Linien zeigen praktisch dieselbe Linienbreite; die Intensität ist dagegen nicht eindeutig auswertbar. Daher ist es durchaus

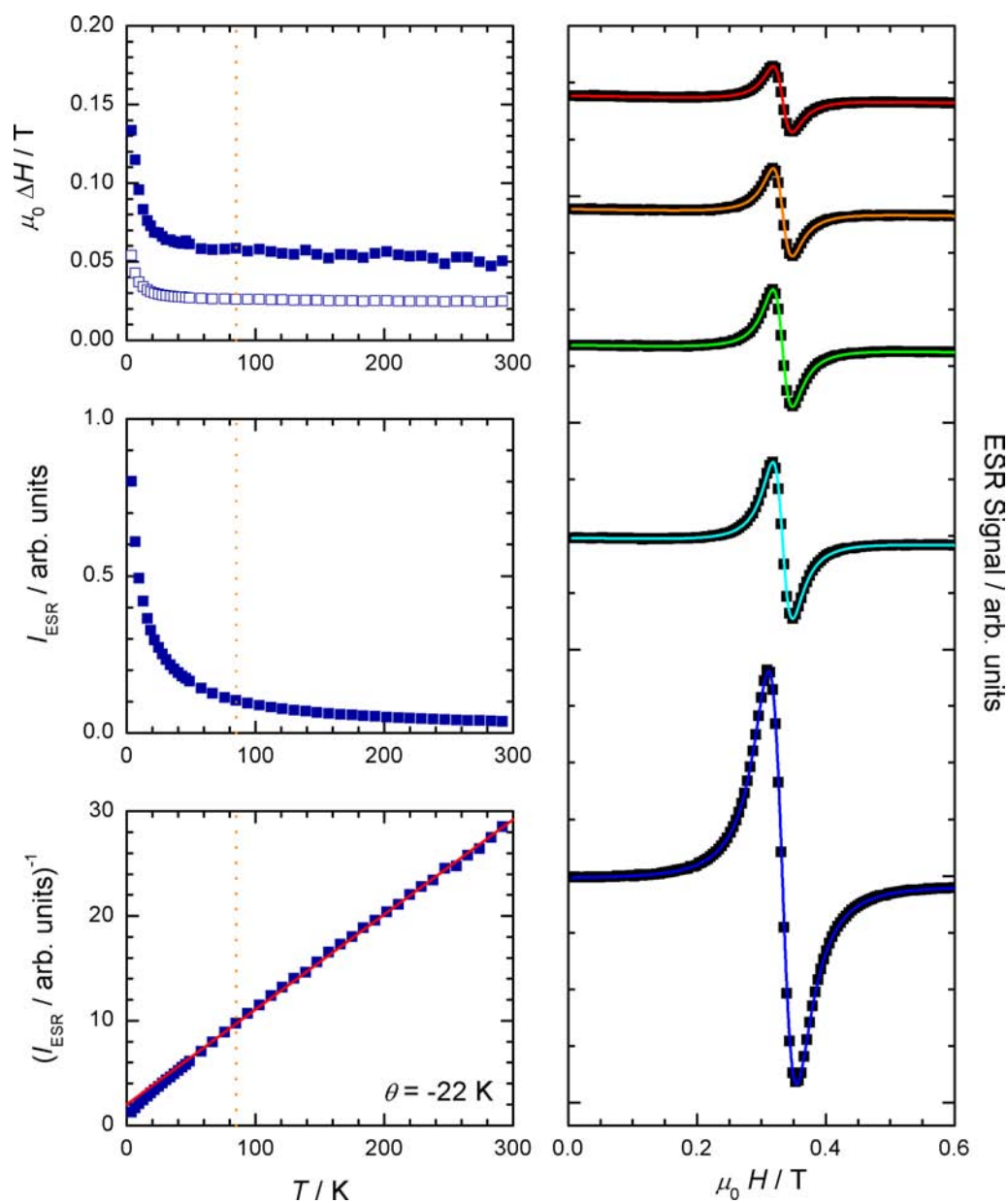


Abb. 5.26: ESR-Ergebnisse von MnS in 3nm Poren. Links (v.o.n.u.): Linienbreite, Intensität und inverse Intensität. Die gestrichelte Linie markiert jeweils die Néel Temperatur von β -MnS (Bulk). Es sind keine Anzeichen auf einsetzende antiferromagnetische Ordnung zu erkennen. Die Curie-Weiss-Gerade (durchgezogene Linie im Bild unten links) gibt $\theta = -22\text{ K}$ vor. Rechts (v.o.n.u.): Exemplarische Spektren bei 292K, 202K, 139K, 94K und 10K (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit.

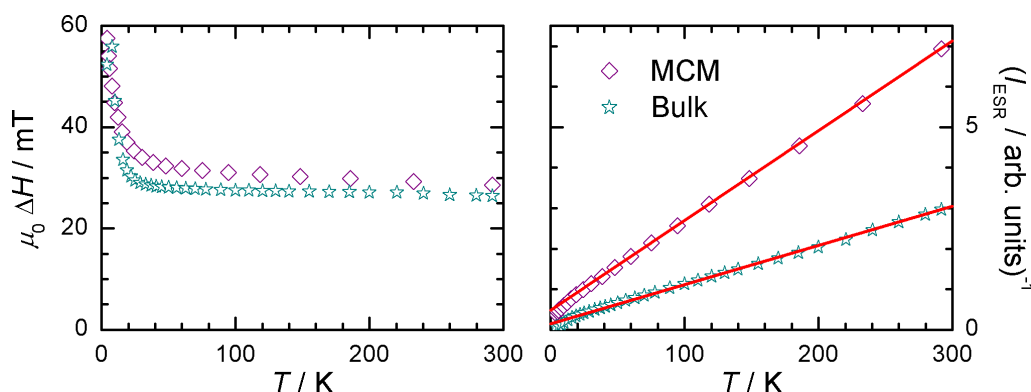


Abb. 5.27: Linienbreite (links) und inverse Intensität (rechts) von Mn-Acetat. Die Datenpunkte beziehen sich auf das Bulksystem, sowie in MCM eingelagertes Mn-Acetat. Die durchgezogene Linie entspricht jeweils einem Curie-Weiss-Fit und führt zu einer Curie-Weiss-Temperatur von etwa -25 K (MCM) bzw. -16 K (Bulk). Das Verhältnis der beiden Intensitäten ist ohne Bedeutung.

denkbar, dass Acetat-Reste von der Präparation in den Proben übrig geblieben sind, zumal sich das Signal auch in der Bulk Probe findet, die auch unter Verwendung von Mn-Acetat präpariert wurde. Auf der anderen Seite muss bemerkt werden, dass die Bulk Probe aus einer Acetat Lösung *gefällt* wurde. Dabei fällt nur MnS aus; die Möglichkeit, dass dabei Acetat mitgerissen wird, kann als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden [6].

Die eingelagerten Proben wurden allesamt am Ende ihrer Präparation eine halbe Stunde lang in 30ml Wasser gerührt. Dabei werden sämtliche Acetat Reste ausgespült und/oder aufgelöst. Dies kann durch Infrarot-Spektroskopie leicht verifiziert werden: Nach dem Waschen sind sämtliche Acetat-Banden in den Infrarot-Spektren verschwunden.

Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass die schmale Linie in den ESR Spektren durch Mn-Acetat hervor gerufen wird, zumal ihr relativer Anteil am Gesamtsignal stark vom Porendurchmesser abhängig ist – und es ist keinesfalls ersichtlich, warum in den kleineren Poren ein wesentlich höherer Restbestand an Mn-Acetat vorhanden sein soll, wenn alle Proben in derselben Weise hergestellt wurden.

Durch die Abhängigkeit vom Porendurchmesser ist sicherlich die Möglichkeit eines Oberflächen-Effekts nahe liegend. Um qualitative Aussagen hierüber treffen zu können, muss der relative Anteil der schmalen Linie an der Gesamtintensität betrachtet werden. Dazu werden die inversen Intensitäten der beiden Linien getrennt aufgetragen und ihre Steigungen m_n der schmalen Linie und m_b der breiten Linie ermittelt. Sie sind umgekehrt proportional zur Curie-Constante der Suszeptibilität, woraus sich der gesuchte Anteil

gemäß

$$\frac{c_c}{c_c + c_{cw}} = \frac{1/m_n}{1/m_b + 1/m_n} = \frac{1}{m_n/m_b + 1} \quad (90)$$

ergibt. Dieselbe Information kann man auch aus Suszeptibilitätsmessungen erhalten, sodass die Ergebnisse hiervon gemeinsam im nachfolgenden Abschnitt besprochen werden.

5.3.3. Suszeptibilität

Die in einem SQUID-Magnetometer gemessene Suszeptibilität (Abb. 5.28) bestätigt i. W. die aus der ESR gewonnenen Erkenntnisse.

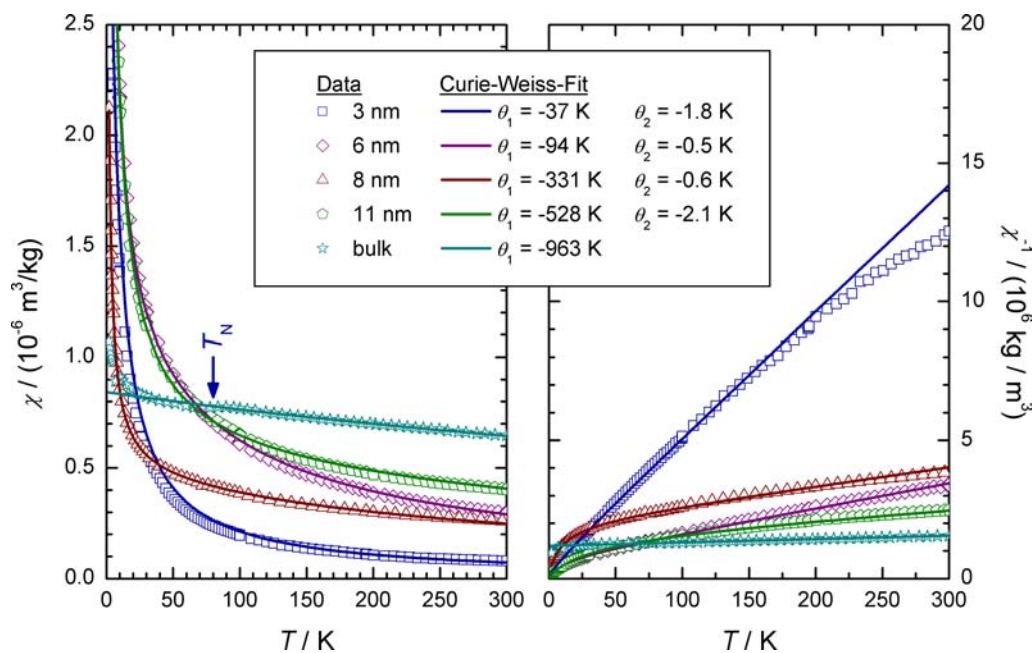


Abb. 5.28: Suszeptibilität (links) und inverse Suszeptibilität (rechts) von β -MnS, jeweils bei einem äußeren Feld von 80 kA/m (0.1 T) aufgenommen. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem Fit mit zwei Curie-Weiss-Gesetzen: $\chi = c_{cw}/(T - \theta_{cw}) + c_c/(T - \theta_c)$. Die Curie-Weiss-Temperaturen des ersten Teils nehmen mit abnehmendem Porendurchmesser stark ab, wohingegen die zweite Curie-Weiss-Temperatur nahe 0 K verbleibt und auf isolierte Spins hindeutet. Die Einheiten beziehen sich auf die Probenmasse; der Füllgrad wurde nicht herausgerechnet.

Die Bulk Referenz zeigt unterhalb von Raumtemperatur einen paramagnetischen

Verlauf. Aus seiner Extrapolation lässt sich eine Curie-Weiss-Temperatur von -978 K ermitteln, die damit etwas tiefer liegt als diejenige der ESR (-920 K). Sie liegt somit auch näher am Literaturwert der Zinkblende Struktur (-982 K) als an dem der Wurtzit Modifikation (-932 K); dennoch sollte davon Abstand genommen werden, nur auf Grund der Curie-Weiss-Temperatur Rückschlüsse auf die MnS Modifikation zu ziehen: Erstens ist der Curie-Weiss-Fit bei weit von θ entfernten Temperaturen deutlich Fehler behaftet, zweitens ist die Genauigkeit der Literaturwerte in [13] nicht bekannt und drittens lässt sich aus der Messung die Néel Temperatur in Form eines lokalen Maximums der Suszeptibilität recht genau mit $T_N = 80$ K bestimmen.

Die in der Dimension reduzierten Proben lassen sich jeweils mit zwei Curie-Weiss-Gesetzen der Form

$$\chi = \frac{c_{cw}}{T - \theta_{cw}} + \frac{c_c}{T - \theta_c} \quad (91)$$

gut beschreiben. Dabei entsteht ein Anteil, dessen Curie-Weiss-Temperatur nur schwach vom Porendurchmesser abhängt und nahe 0 K liegt. Der andere Anteil liefert Curie-Weiss-Temperaturen, die sich in guter Übereinstimmung mit denen der ESR befinden (Abb. 5.29 rechts). Es lässt sich also auch hier erkennen, dass durch die Verkleinerung des Röhrendurchmessers die effektive magnetische Wechselwirkung mehr und mehr unterdrückt wird.

Daneben gibt es jedoch den ersten Anteil, der in allen Proben anzutreffen ist. Das Signal verläuft hier praktisch Curie-artig und ist somit ein Anzeichen für isolierte oder schwach gebundene Mn Ionen. Ob dies durch einzelne Moleküle innerhalb der Poren oder durch am Rand befindliche Mn Ionen geschieht, lässt sich nicht eindeutig entscheiden.

Einen Anhaltspunkt dafür kann man jedoch aus der Auswertung der Curie-Constanten, sowie – bei den ESR-Messungen – aus den Intensitätsverhältnissen, erhalten (Abb. 5.29 links). Dazu wurden bei den SQUID Ergebnissen die Constanten c_{cw} und c_c , wie sie sich direkt aus dem Fit ergeben, verwendet. Für die ESR Messungen wurden die Intensitäten der beiden Einzellinien jeweils für sich mit einem Curie-Weiss-Gesetz gefittet und deren Constanten benutzt. Die Auftragung zeigt den relativen Anteil c_c der Curie-artigen Suszeptibilität (schmale ESR-Linie) an der gesamten Suszeptibilität bzw. Intensität.

Angenommen, es handle sich um einen Oberflächen-Effekt, dann müsste $c_c/(c_{cw} + c_c)$ in irgendeiner Form wie $1/d$, also umgekehrt proportional zum Porendurchmesser verlaufen. Nimmt man ferner an, dass es einen kritischen

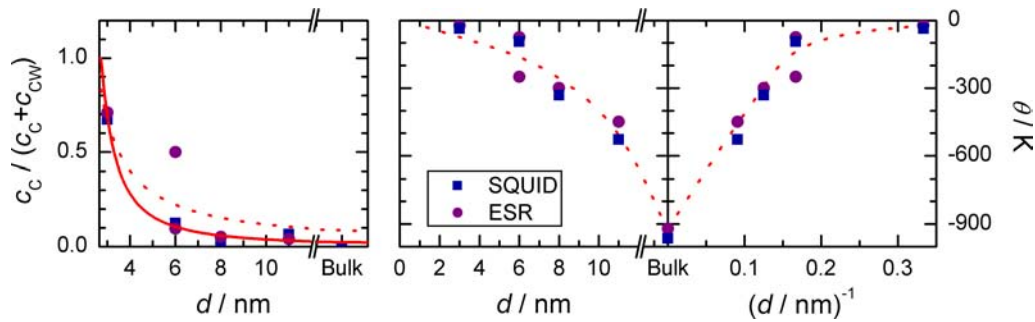


Abb. 5.29: Links: Relativer Anteil der Curie-Suszeptibilität (Quadrate) und Intensität der schmalen ESR-Linie (Punkte) an der Gesamt-Suszeptibilität bzw. -Intensität, jeweils in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Die Linien sind das Ergebnis eines kritischen Fits nach Gleichung (92) mit $\gamma = 1$ (gepunktete Linie) und $\gamma = 1.5$ (durchgezogene Linie). Rechts: Verlauf der Curie-Weiss-Temperatur in Abhängigkeit des Porendurchmessers und reziproken Porendurchmessers. Die aus den Suszeptibilitätsmessungen (Quadrate) gewonnenen Punkte stimmen gut mit den aus den ESR-Messungen bestimmten Temperaturen (Punkte) überein. Die gepunkteten Linien spiegeln nur den Trend wider; sie sind kein Ergebnis eines Fits.

Porendurchmesser d_c gibt, an dem nur noch Oberflächeneffekte auftreten, so ist dort $c_{cw} = 0$; es existiert dann nur noch der relative Anteil von c_c . Daraus lässt sich

$$\frac{c_c}{c_{cw} + c_c} = \left(\frac{d}{1 \text{ nm}} - \frac{d_c}{1 \text{ nm}} + 1 \right)^{-\gamma} \quad (92)$$

ableiten. Die gepunktete Linie im linken Diagramm von Abb. 5.29 zeigt einen solchen Fit mit einem kritischen Durchmesser von 2.55 nm. Er beschreibt die Daten relativ gut und könnte somit ein Indiz dafür sein, dass die zweite, schmalere ESR-Linie, sowie die Curie-artige Suszeptibilität eher auf Oberflächen-Effekte denn auf isolierte Mn Ionen zurück zu führen sind. In letzterem Fall würde man eher einen relativ constanten, nur schwach vom Porendurchmesser abhängigen Beitrag erwarten.

Man kann sich die Dominanz der Oberfläche beim Übergang zu kleineren Porengrößen deutlich machen, indem man kugelförmige MnS Partikel annimmt, die einen Durchmesser $2r$ besitzen. Ihre äußere Kugelschale, die eine Dicke s besitze, ist dann maßgebend für das Auftreten von Oberflächen-Effekten, wohingegen sich das innere Volumen V_b — eine Kugel mit Radius $(r-s)$ — Bulk ähnlich verhält. Der Oberflächen Anteil

$$\frac{V_s}{V_s + V_b} = \frac{4\pi r^3/3 - 4\pi (r-s)^3/3}{4\pi r^3/3} \quad (93)$$

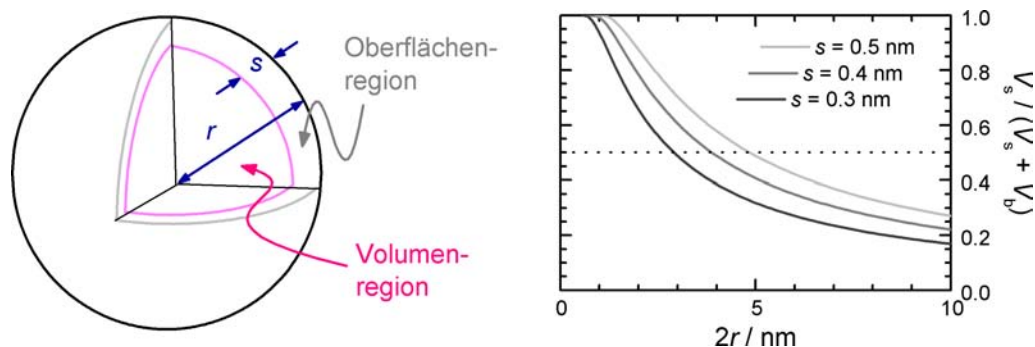


Abb. 5.30: Visualisierung des Oberflächen-Anteils in Nanopartikeln. Links: Die Partikel mit Durchmesser $d = 2r$ werden als kugelförmig angenommen. Die Oberflächenregion wird durch eine Kugelschale der Dicke s repräsentiert. Rechts: Relativer Anteil der Oberfläche am Gesamtvolumen der Nanopartikel. Die Wahl $s = 0.4$ nm entspricht einer Oberfläche mit einer Dicke, die etwa dem Mn-Mn Abstand entspricht. In MnS Partikeln mit 3 nm Durchmesser stellt die Oberfläche den größten Anteil am Gesamtvolumen dar.

am Gesamtvolumen kann nun als Maß zur Einstufung heran gezogen werden, ob Partikel der entsprechenden Größe eher ein Oberflächen-Verhalten zeigen oder Bulk ähnlich betrachtet werden können. Abb. 5.30 zeigt typische Verläufe des Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Als Abschätzung für die Dicke der Oberflächenschicht dient der Atomabstand, der in MnS als Nächst-Nachbar Abstand typischerweise 0.4 nm beträgt. Man erkennt, dass der überwiegende Beitrag bei 3 nm Partikeln durch die Oberfläche gegeben ist. Die gravierendste Änderung passiert im Bereich bis zu etwa 6 nm.

Wie zuvor angesprochen, kann davon ausgegangen werden, dass in den Poren eines bestimmten Durchmessers auch MnS Partikel enthalten sind, die kleiner als dieser Durchmesser sind. Je kleiner diese Partikel sind, desto kleiner ist auch die effektive magnetische Wechselwirkung und desto kleiner ist folglich ihre Curie-Weiss-Temperatur. Die Existenz zweier Curie-Weiss Suszeptibilitäten, von denen eine einen fast verschwindenden Curie-Weiss-Wert aufweist und deren Anteil mit zunehmendem Porendurchmesser abfällt, bietet daher einen klaren Hinweis auf Partikel, deren Durchmesser kleiner als etwa 5 nm ... 6 nm ist.

Vor diesem Hintergrund lässt sich auch verstehen, dass die Mischsysteme signifikante Änderungen beim Übergang zwischen 3 nm und 6 nm Poren erfahren — hier zwischen schlägt das Verhalten gerade von Volumen- auf Oberflächen-dominiert um.

5.3.4. Fazit

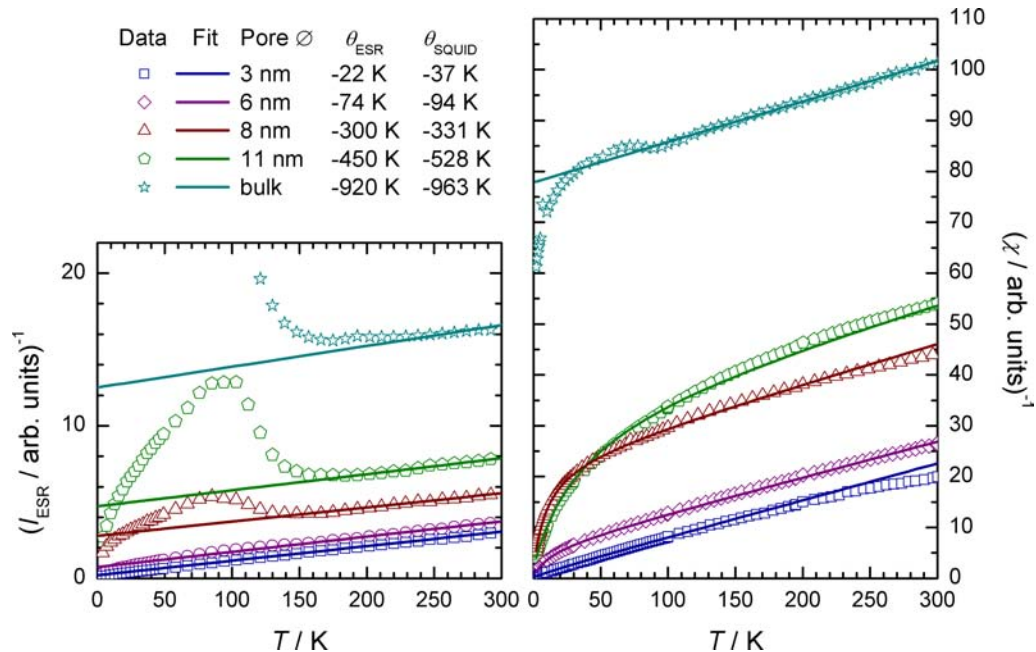


Abb. 5.31: Vergleich der inversen Intensitäten aus den ESR Messungen (links) mit den inversen Suszeptibilitäten aus SQUID Messungen (rechts). Die Punkte entsprechen den Messdaten. Die Linien stammen aus Fits mit einem (links) bzw. der Summe zweier Curie-Weiss-Gesetze (rechts). Die Kurven sind zur besseren Vergleichbarkeit auf das paramagnetische Moment $p^2 = g^2 \cdot j \cdot (j+1)$ normiert.

Zur Untersuchung der Dimensionsreduzierung standen qualitativ hochwertige Proben von β -MnS in verschiedenen Porendurchmessern, sowie in Bulk Form zur Verfügung. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 5.31 als inverse Suszeptibilitäten in Abhängigkeit der Temperatur visualisiert, wobei die Daten der beiden Messmethoden gegenüber gestellt wurden.

Das bei etwa 80 K antiferromagnetisch ordnende β -MnS mit einer Curie-Weiss-Temperatur von -932 K erfährt eine Unterdrückung dieser Ordnung, die umso stärker ist, je kleiner die Poren werden. Dabei nimmt die Curie-Weiss-Temperatur stetig ab und zeigt in den 3 nm Proben nur noch einen niedrigen Wert um -20 K. Der Übergang selbst bleibt meist deutlich sichtbar, ist aber nicht mehr voll ausgeprägt. Erst in den kleinsten Durchmessern ist keinerlei Anzeichen auf einsetzenden Magnetismus mehr zu erkennen. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung eine Mindestgröße erfordert, die bei etwa zehn Gitterabständen liegt.

Durch die Einlagerung von MnS in MCM Nanoröhren konnte somit erstmals das Verhalten eines Antiferromagneten unter künstlicher Einschränkung seiner räumlichen Ausdehnung, direkt beobachtet werden.

6. Weitere Nano-Systeme

6.1. MCM Filme

Die bisher vorgestellten MCM Proben waren allesamt Pulver förmig. Daneben gibt es jedoch weitere Arten, zu denen sich MCM verarbeiten lässt. Hierzu zählen etwa Monolithe⁴⁹, d.h. steinartige, poröse Gebilde mit einem Volumen von einigen Kubikmillimetern; es lassen sich aber auch dünnsschichtige Filme präparieren.

Dieser Abschnitt stellt MCM Filme (nachfolgend als *MTF*⁵⁰ bezeichnet) vor, von denen testweise eine Serie von vier Proben $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ mit einem Porendurchmesser von $4\text{nm} \pm 1\text{nm}$ präpariert wurde. Das Ziel war es, zu klären, inwieweit sich dünne Filme anders verhalten als die pulverigen Systeme.

6.1.1. Präparation

MTF's werden aus wässriger Lösung gezogen. Dazu wird eine Lösung mit TEOS, Ethanol, HCl und Wasser im molaren Verhältnis $1/3/0.5 \cdot 10^{-6}/1$ und eine zweite Lösung von Pluronic in Ethanol, Wasser und HCl vorbereitet. Die beiden Lösungen werden vermischt und 24h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei werden die Anteile an Wasser, Salzsäure und Ethanol so ergänzt, dass sich für die endgültige Lösung ein molares Mischungsverhältnis von $1/20/0.004/5/0.005$ für TEOS/Ethanol/HCl/Wasser/Pluronic ergibt.

Der Glasträger wird danach in diese Lösung getaucht und kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 3.2cm/min herausgezogen. Dabei bleibt ein dünner Film am Glas haften. Er wird anschließend zwei Stunden lang bei 150°C an Luft getrocknet. Daraufhin wird er eine Nacht lang in eine Lösung von 100ml Ethanol und 2ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Abschließend wird er mit 1°C/min auf 400°C erhitzt und dort 5h lang calciniert. Dadurch werden die organischen Bestandteile des Films entfernt; die leere Porenstruktur bleibt zurück.

Diese Prozedur wird $30 \times$ wiederholt. Bei jedem Durchlauf lagert sich eine etwa

⁴⁹ griech. *mono*: einzeln; griech. *lithos*: Stein; Anm.: Monolithe wurden in dieser Arbeit *nicht* untersucht.

⁵⁰ engl. *mesoporous thin film*: mesoporöser dünner Film

50 nm dicke Schicht auf dem Glaträger an. Auf diese Weise erhält man gleichmäßige, transparente Filme auf dem Glaträger, die keine offensichtlichen Risse aufweisen.

Die Einlagerung des Halbleiters erfolgt wie bei pulverigem MCM: Die Filme werden in wässrige Lösung von Cd- und Mn-Acetat gegeben und anschließend 24 h lang in H_2S Atmosphäre getempert. Die Einlagerung erfolgte zweimal, um eine bessere Belegung mit dem Halbleiter zu erzielen.

Abb. 6.1 zeigt ein Beispiel eines Glaträgers. Der Film selbst macht sich nur durch die gelbe Farbe des eingelagerten $Cd_{1-x}Mn_xS$ bemerkbar.

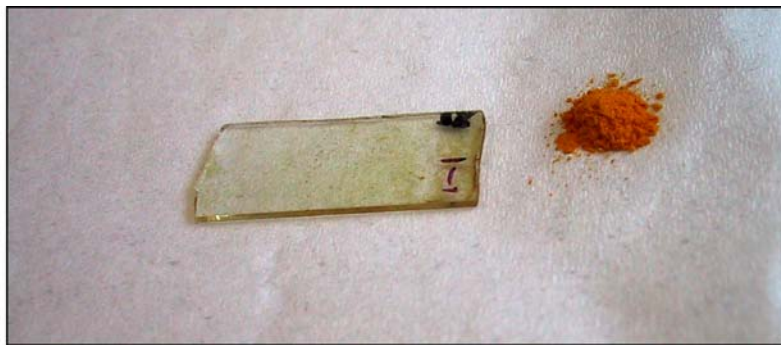


Abb. 6.1: Abbildung eines MCM Films mit $Cd_{1-x}Mn_xS$ (links). Der dünne Film (Schichtdicke etwa $1\mu m \dots 2\mu m$) ist auf einem Glaträger aufgebracht. Die gelbe Farbe rührt vom eingelagerten Halbleiter her; MCM selbst ist farblos. Zum Vergleich rechts daneben eine pulverige MCM Probe, ebenfalls mit eingelagertem $Cd_{1-x}Mn_xS$.

Für ESR Untersuchungen muss der etwa $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ große Träger in kleinere Einheiten zertrennt werden. Dies kann etwa mit Hilfe einer Diamantsäge geschehen, oder durch vorsichtiges Bearbeiten mit einem Hammer, was vollkommen unproblematisch ist, da der Film in keiner Weise orientiert ist und die Form der Splitter für die Untersuchungen unwesentlich ist.

6.1.2. Katalogisierung der ESR Spektren

Für ESR Untersuchungen lagen Proben von MCM Filmen mit einem Porendurchmesser von 4 nm vor. Als eingelagerter Halbleiter diente $Cd_{1-x}Mn_xS$ mit Mn Konzentrationen von 1 %, 5 %, 10 % und 20 %. Zum Vergleich wurden auch ein leerer MCM Film, sowie ein leerer Glaträger vermessen.

Abb. 6.2 zeigt ein exemplarisches Spektrum für einen MCM Film (oben) und die Referenz-Filme (mittlere beide Graphen). Alle Spektren wurden bei 7 K aufgenommen.

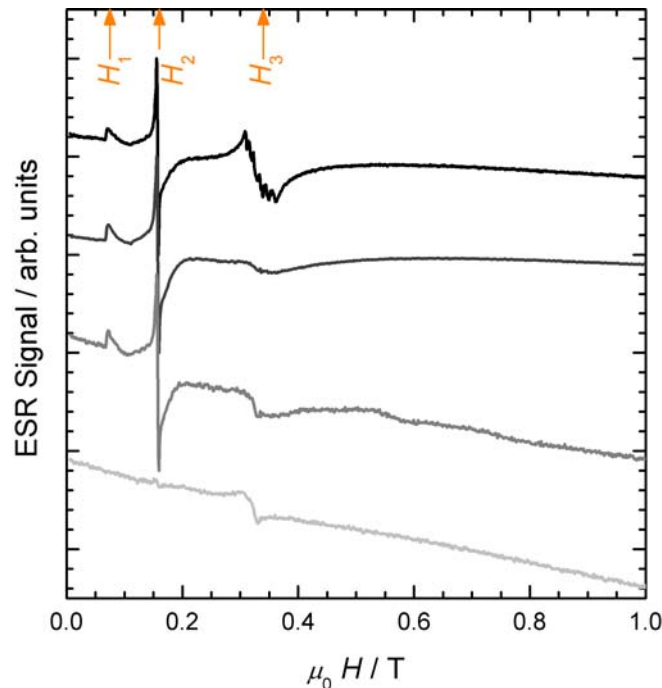


Abb. 6.2: Zusammensetzung des Spektrums eines MCM Films ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ mit 1% Mn). V.o.n.u.: Spektrum des Films mit eingelagertem Halbleiter, Spektrum eines leeren MCM Films ohne eingelagerte Substanz, Spektrum eines reinen Glasträgers, Resonator-Untergrund. Nur die Linie bei $H \approx 262 \text{ kA/m}$ (330 mT) mit enthaltener Hyperfeinstruktur (oben) resultiert aus dem $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$; der komplette Rest dieses Spektrums stammt aus Verunreinigungen im Glasträger (2. v.u.) und dem Resonator-Untergrund (unten).

Da sich auf dem Glasträger nur ein dünner MCM Film absetzt, sind die Spektren in diesen Proben – trotz des stark ESR aktiven Mn – sehr schwach und mussten mit hoher Verstärkung des Spektrometers gemessen werden. Die Signale kommen damit in Größenordnungen, in denen auch der Untergrund des Resonators berücksichtigt werden muss (unterer Graph in Abb. 6.2). Der Resonator-Untergrund ist nur schwach Temperatur abhängig und wurde bei 4 K gemessen.

Das Spektrum des MCM Films selbst besteht aus einem kleinen Peak bei $H_1 \approx 59 \text{ kA/m}$ (75 mT; entspricht $g \approx 9.1$), einer scharfen Resonanzlinie bei $H_2 \approx 122 \text{ kA/m}$ (155 mT; $g \approx 4.3$) und einer breiten Resonanz bei $H_3 \approx 262 \text{ kA/m}$ (330 mT; $g \approx 2$). Letztere wird von einer Hyperfeinstruktur überlagert.

Die Anomalien H_1 und H_2 sind für Mn^{++} nicht zu erklären. Sie treten allerdings auch im leeren MCM Film und sogar bei dem unbehandelten Glasträger auf und lassen sich somit auf Verunreinigungen im Glas zurück führen. Ein Vergleich mit der Literatur [11] identifiziert diese Merkmale mit dem Spektrum von Fe^{3+} in Glas.

Zur korrekten Auswertung der Ergebnisse müssen daher von allen Spektren die Charakteristika des leeren Glaträgers (bei jeweils derselben Temperatur), sowie der Resonator-Untergrund abgezogen werden. Bei der eventuellen Herstellung weiterer Filme sollte auf Suprasil⁵¹ Glas ausgewichen werden.

6.1.3. Linienbreite

Bedingt durch die schwachen Signale und die Überlagerung durch Fremdspektren, gestaltet sich die Auswertung der MTF Proben als problematisch. Die Ergebnisse sind daher als mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet zu verstehen.

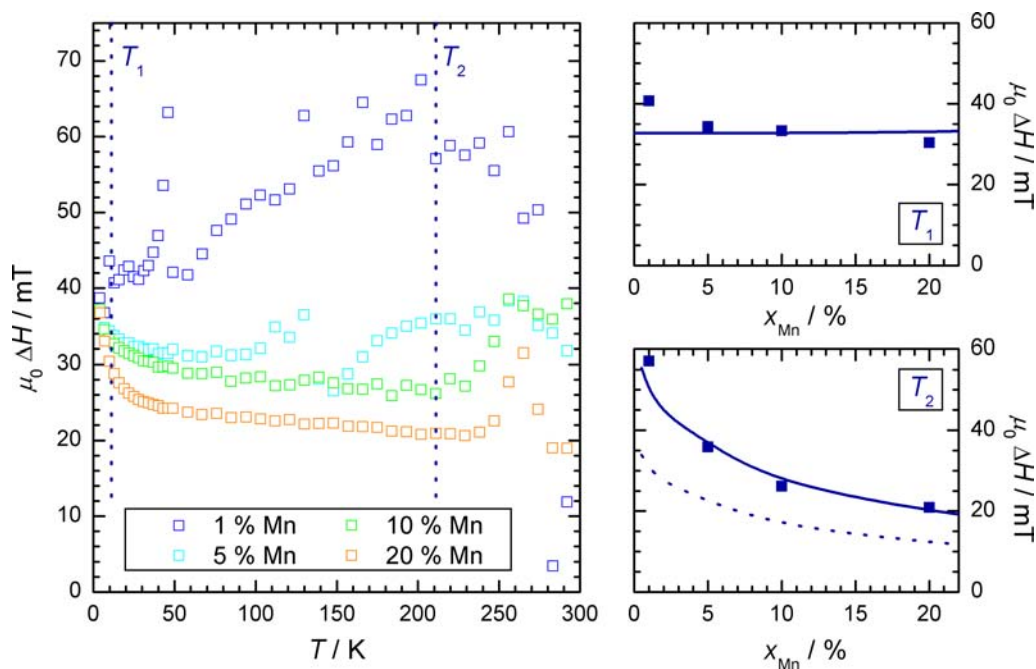


Abb. 6.3: Links: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in den 4nm MTF Proben. Die gepunkteten Linien markieren die Temperaturen, bei denen die Mn Abhängigkeit (rechts) abgelesen wurde. Rechts: Linienbreite in Abhängigkeit der Mn Konzentration bei niedriger (oben) und hoher Temperatur (unten; jeweils Datenpunkte). Die durchgezogene Linie entspricht theoretischen Modellen (s. Text). Die gepunktete Linie skizziert die Ergebnisse, die sich aus denselben Modellen, jedoch bei den MCM Pulverproben ergeben.

Abb. 6.3 zeigt das Verhalten der Linienbreite in den MTF's in Abhängigkeit von Mn Konzentration und Temperatur.

⁵¹ Suprasil ist ein synthetischer Quarz mit hoher Reinheit, Homogenität und Stabilität und einem niedrigen thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten.

Die Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite bei niedriger (in Abb. 6.3 rechts oben) und hoher (Abb. 6.3 rechts unten) Temperatur erfolgt wie zuvor bei den Pulvern (s. 5.1.4. und 5.2.3. ab S. 82 bzw. S. 105).

Für niedrige Temperaturen wird die Linienbreite durch Fein- und Hyperfein-Wechselwirkung, sowie durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben. Für letztere wird die Beschreibung der 3 nm Pulverproben verwendet (Gleichung (87), S. 107). Die Linienbreite beträgt daher

$$\begin{aligned}\Delta H_{10\text{K},\text{MTF}}(x) &= H_{\text{HF}} + H_{\text{CF}} + H_{\text{dip},1\text{d}}(x) \\ &= H_{\text{HF}} + H_{\text{CF}} + 34.59 \text{ kA/m} \cdot x^3\end{aligned}\quad (94)$$

Wie in den 3 nm Pulvern, bleibt sie über alle Mn Konzentrationen hinweg annähernd constant, d.h. ΔH wird nur durch die Hyperfein- und Kristallfeld-Wechselwirkung bestimmt. Die Verwendung des Werts $H_{\text{HF}} + H_{\text{CF}} = 26.1 \text{ kA/m}$ (32.8 mT) der Pulverproben führt zu einer guten Beschreibung auch der MTF Daten, wie der obere rechte Graph von Abb. 6.3 zeigt.

Die Hochtemperaturwerte konnten — anders als in den Pulverproben — nicht bei Raumtemperatur ermittelt werden, da die Linienbreite dort zu stark streut. Daher wurden die Werte bei etwa 220 K bestimmt. Sie liegen somit schon von sich aus geringfügig höher als bei Raumtemperatur. Wie man Abb. 5.17 (S. 106) der Pulverproben entnehmen kann, macht dieser Effekt maximal 20 % aus.

Beschreibt man die Hochtemperatur-Linienbreiten wieder analog zu den Pulverproben, so gilt für sie der bekannte Zusammenhang

$$\Delta H_{290\text{K}}(x) = \eta \cdot \Delta H_{\text{theo}}(x) \cdot \left[1 + \left(\frac{\zeta \cdot 34.59 \text{ kA/m} \cdot \sqrt[n]{x^3}}{9.24 \text{ kA/m}} \right)^2 \right] \quad (95)$$

(vgl. Gleichung (88); S. 109). Der Dipolar-Anteil kann auch hier praktisch vernachlässigt und $\zeta = 0$ gesetzt werden. Der Faktor η gibt das Verhältnis der Austausch-Wechselwirkung zwischen Bulk und dem dimensionsreduzierten System an. Er beträgt hier etwa 3.1, wohingegen die 3 nm Pulverproben ein η von 1.9 zeigten. Die Austausch-Wechselwirkung ist also — selbst unter Berücksichtigung der 20 % Korrektur durch die tiefere Temperatur — um etwa 40 % schwächer als in den MCM Pulvern.

Auf die Auswertung Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde auf Grund der hohen Streuung der Daten verzichtet.

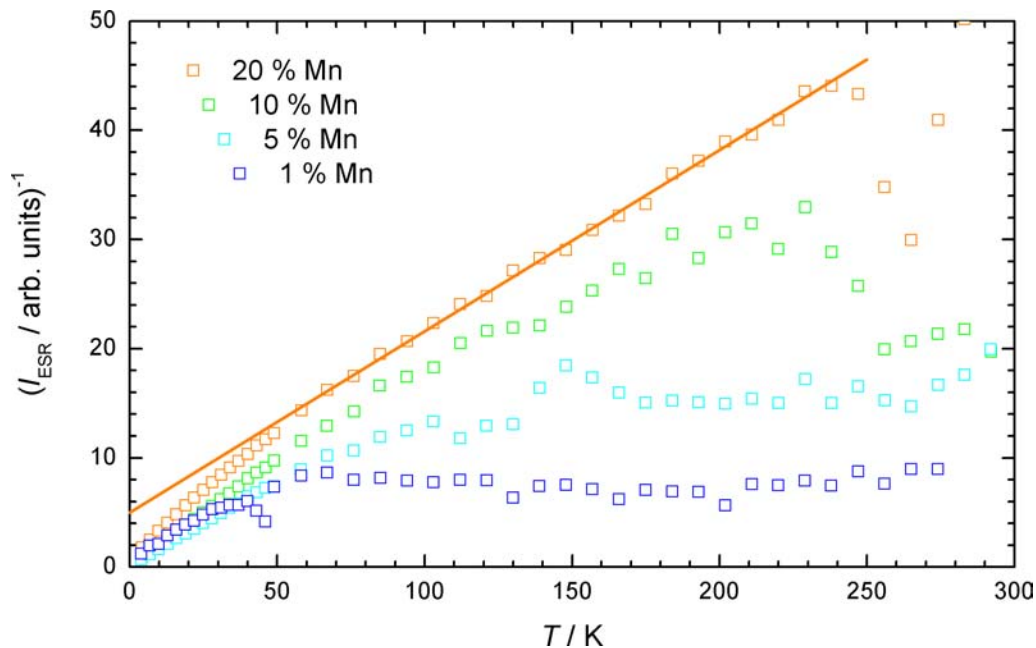


Abb. 6.4: Inverse Intensitäten in den 4 nm $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ MTF Proben. Die durch gezogene Linie markiert den Curie-Weiss-Fit in der 20 % Mn Probe und ergibt $\theta \approx -30\text{ K}$.

6.1.4. Intensität und Curie-Weiss-Temperatur

Die ESR-Intensitäten, die in reziproker Auftragung in Abb. 6.4 dargestellt sind, zeigen einen mit den Pulverproben vergleichbaren Trend. Sie sind allerdings — wie die Linienbreiten — stark verrauscht, sodass sich nur für die Probe mit 20 % Mn eine sinnvolle Auswertung der Curie-Weiss-Temperatur vornehmen lässt. Diese liegt bei etwa -30 K und damit um einen Faktor drei niedriger als in 3 nm MCM derselben Konzentration.

Da die Curie-Weiss-Temperatur direkt von der Austausch-Wechselwirkung abhängt, spiegelt somit auch hier die Reduktion des Curie-Weiss-Parameters die niedrigere Austausch-Wechselwirkung wider.

6.1.5. Fazit

Die vorliegenden MTF Proben stellten eine Machbarkeitsstudie dar und verhielten sich entsprechend problematisch in der Auswertung. Sie lassen jedoch vermuten, dass sie sich ähnlich wie in den Pulverproben gleicher Porendurchmesser verhalten. Es wird jedoch eine deutlich verringerte Austausch-Wechselwirkung beobachtet.

Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass bei der Präparation des dünnen Films eine

deutlich geringere Füllung der Poren erfolgt, wodurch sich möglicherweise stets nur kleine Cluster innerhalb der Poren bilden. Die Beschreibung der 3 nm Pulverproben nimmt an, dass es zumindest Bereiche gibt, die Draht-artig ausgefüllt sind. Fehlen diese, gibt es also nur kugelförmige Cluster, so erfahren diese eine weitere Reduktion der Dimension nun auch in der dritten Richtung. Dadurch verringert sich der Austausch nochmals, weil weitere Nächst-Nachbar-Kopplungen entfallen.

6.2. (Ti:Fe)O₂

Neben den bislang vorgestellten Systemen wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Festkörperchemie (Prof. Armin Reller) strukturelle Untersuchungen an nanokristallinem Titandioxid durchgeführt. Dabei wurde die ESR dazu verwendet, in Eisen dotiertem TiO₂ die Bestimmung der Phase vorzunehmen.

6.2.1. Die Modifikationen von Titan Dioxid

Titandioxid kommt in drei Modifikationen vor: *Rutil*⁵², *Anatas*⁵³ und *Brookit*⁵⁴. In der Geologie ($T = 0^{\circ}\text{C} \dots 1000^{\circ}\text{C}$, $p = 0\text{ MPa} \dots 1\text{ MPa}$) ist Rutil die stabilste Form, während das seltenere Brookit als instabil gilt. Anatas wandelt sich allmählich, insb. oberhalb von etwa 700°C , irreversibel in Rutil um. Alle Formen sind vollständig ungiftig [65, 70].

Verbindung	Modifikation	Kristallsystem	Dichte
TiO ₂	Rutil	tetragonal	4.26 g/cm ³
TiO ₂	Anatas	tetragonal, höchst symmetrisch	3.88 g/cm ³
TiO ₂	Brookit	orthorhombisch	4.1 g/cm ³
Fe ₂ TiO ₅	Pseudo-Brookit	monoklin	4.4 g/cm ³

Tab. 6.1: Charakteristika der verschiedenen Modifikationen von TiO₂, sowie von Fe₂TiO₅ [70, 34].

Bei Dotierung mit Fe bildet sich der Mischkristall (Ti:Fe)O₂, in dem alle Eisen-Ionen dreiwertig auf Titan-Plätzen eingebaut sind. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, Fe₂TiO₅ auszubilden, das in der Mineralogie als *Pseudo-Brookit*⁵⁵ bekannt ist, in dem die Eisen-Ionen ebenfalls dreifache Wertigkeit besitzen.

⁵² lat. *rutilus*: rötlich

⁵³ griech. *anatas*: Dehnung, Verlängerung — in Bezug auf die Form des Kristalls

⁵⁴ Benannt nach dem englischen Mineralogen Henry James Brucke (1771–1857).

⁵⁵ Der Name rührt von seiner Ähnlichkeit in Farbe, Form und Habitus zu Brookit her [28].

6.2.2. Nanokristallines (Ti:Fe)O₂

TiO₂ ist auf Grund seiner fotokatalytischen Eigenschaften, seiner hohen chemischen Stabilität und seiner Ungiftigkeit eine vielfach eingesetzte und praktische Verbindung. Sie wird zur Entgiftung von Wasser, zur Wasserspaltung⁵⁶, zur Luftreinigung sowie in Solarzellen eingesetzt. Die Rutil-Phase ist ein effizienter Katalysator zur Spaltung von H₂S. Die katalytischen Eigenschaften des Titans hängen u.a. von seinem Kristallsystem ab und lassen sich etwa durch Dotieren modifizieren – aber auch durch Nanostrukturierung. Dabei wird eine enorme Oberflächen-Vergrößerung erzielt, die die Reaktionsfähigkeit des TiO₂ stark erhöht.

Nanokristallines TiO₂ wird bereits in Sonnencremes eingesetzt. Seine Partikel besitzen Durchmesser von 10 nm ... 15 nm, die damit kleiner sind als die Wellenlänge von sichtbarem Licht (380 nm ... 780 nm). Da sie UV-Strahlung absorbieren können, werden sie als ungiftige Alternative zu chemischen Produkten verwendet.

Ziel der Untersuchung von nanostrukturiertem (Ti:Fe)O₂ war die Erforschung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Dotierung und Synthese-Bedingungen. Da sich die Dotierung mit Fe auf die Bandstruktur des TiO₂ und damit direkt auf die Katalysator-Eigenschaften auswirkt, sollte u.a. geklärt werden, wieviel Eisen die einzelnen Modifikationen aufnehmen können – die Eignung als Katalysator erfordert einen gewissen Mindestgehalt an Eisen.



Abb. 6.5: Fotografie nanostrukturierten Titandioxids. Links: Reines TiO₂. Rechts: Nach der Dotierung mit Fe. Die Breite des Ausschnitts beträgt jeweils etwa 1 mm.

Dieses Kapitel soll die Untersuchung des (Ti:Fe)O₂ mit Hilfe von Elektronenspinresonanz aufzeigen. Der Herstellungsprozess, sowie die Ergebnisse weiterer Untersuchungsmethoden können in [72] nachgelesen werden.

⁵⁶ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$

6.2.3. ESR Untersuchungen bei tiefer Temperatur

Zur Untersuchung lagen Proben verschiedener Eisen-Dotierungen vor, die bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert wurden. Die genauen Probendaten können Tabelle 6.2 entnommen werden. Die Elektronenspinresonanz-Experimente messen direkt am Fe³⁺ Spin ($S = 5/2$) und geben daher Aufschluss über die lokalen Symmetrien der Verbindungen – insbesondere über deren Modifikationen.

Probenbezeichnung	Eisengehalt	Calciniertemperatur
TF1-470, TF1-800	1 %	470 K, 800 K
TF2-470, TF2-800	2 %	470 K, 800 K
TF3-470, TF3-800	3 %	470 K, 800 K
TF4-470, TF4-800	4 %	470 K, 800 K
TF5-470, TF5-800	5 %	470 K, 800 K
TF6-470, TF6-800	6 %	470 K, 800 K
TF7-400, TF7-630, TF7-660	7 %	400 K, 630 K, 660 K
TF10-400, TF10-630	10 %	400 K, 630 K
TF30-400, TF30-600, TF30-800	30 %	400 K, 600 K, 800 K

Tab. 6.2: Übersicht der (Ti:Fe)O₂ Proben. I.d.R. lag jede Konzentration sowohl bei etwa 470 °C als auch bei 800 °C calciniert vor.

Die Diskussion soll zunächst anhand von ESR-Spektren der mit wenig Eisen dotierten Proben (bis 7%) erfolgen, die alle bei 4 K aufgenommen wurden (Abb. 6.6).

Hier zeigen die Spektren der bei 470 °C (7% Probe: 400 °C) calcinierten Proben (in Abb. 6.6 links) nur wenig Abweichung voneinander und lassen sich mit drei Lorentz förmigen Linien beschreiben: eine schmale Resonanz mit einer Linienbreite von etwa 8 kA/m (10 mT) bei $g = 1.99$, die von einer breiteren Linie (ca. 48 kA/m bzw. 60 mT) bei etwa $g \approx 1.97$ überlagert wird. Bei $g \approx 4.3$ existiert eine dritte Linie, die von den ersten beiden klar abgegrenzt werden kann.

Die beiden Resonanzen bei $g \approx 2$ lassen sich auf Fe³⁺ Ionen zurück führen, die in der Anatas-Struktur eingebaut sind. Da alle Proben Pulver förmig vorlagen, sind sie der Mittelwert eines anisotropen ESR-Signals, wie es in Einkristallen zu beobachten wäre. Diese Spektren stehen in gutem Einklang zu denen von Anatas-Einkristallen [31]. Die schwach ausgeprägte Resonanz bei $g \approx 4.3$ ist typisch für Fe³⁺ in Gläsern [11] bzw. stark verzerrter lokaler Umgebung. Sie könnte daher auf Reste einer amorphen TiO₂ Phase hindeuten.

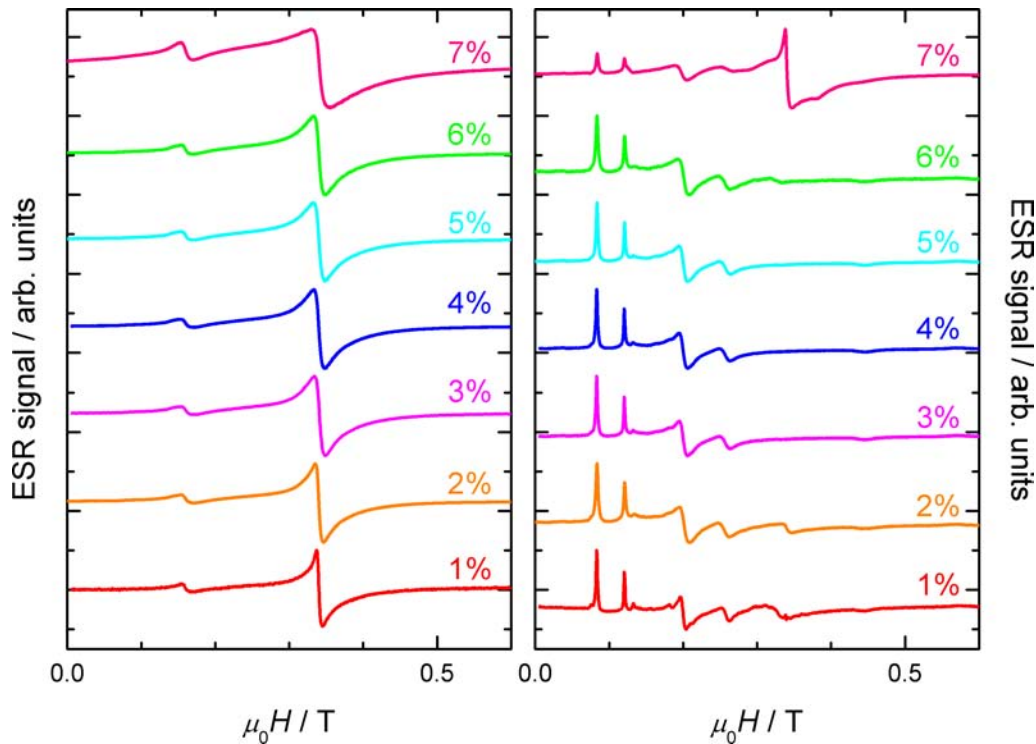


Abb. 6.6: ESR-Spektren in niedrig dotiertem (Ti:Fe)O₂, jeweils bei einer Temperatur von 4K. Links: Proben, die bei 470°C calciniert wurden (Ausnahme: 7% bei 400°C). Sie zeigen Spektren, die typisch für die Anatas-Struktur sind. Rechts: In den Proben, die bei 800°C calciniert wurden (Ausnahme: 7% bei 660°C), lassen sich Spektren beobachten, die der Rutil-Struktur zugeordnet werden können. Die Resonanz bei etwa 0.3T in der 1% Probe geht auf den Resonator-Untergrund zurück.

Zusätzlich zu den ESR Messungen wurde die Magnetisierungskurve $M(H)$ der TF7-400 Probe in einem SQUID aufgenommen (in Abb. 6.7 oben links). Ihr lässt sich entnehmen, dass das paramagnetische Verhalten ($M \sim H$) von einem ferromagnetischen Anteil überlagert wird, der aus dem Magnetismus elementarer Eisen-Cluster stammt. Um dessen Wert zu ermitteln, wird das paramagnetische Verhalten auf $H = 0$ extrapoliert, woraus sich ein spontanes magnetisches Moment von $0.4 \cdot 10^{-3} \mu_B$ pro Molekül ergibt. Das magnetische Moment von reinem Eisen beträgt $2.22 \mu_B$ pro Atom [36], sodass angenommen werden kann, dass sich bestenfalls einige Promille an Eisen in Clustern in der Probe befinden; der Hauptanteil des Eisens ist in die Anatas-Struktur eingelagert. In den ESR Messungen deutet eine breite vierte Linie geringer Amplitude, die nahezu Temperatur unabhängig unter dem gesamten Spektrum liegt, auf das elementare Eisen hin.

Die bei 800°C calcinierten Proben (7% Probe: 660°C) zeigen dagegen vollkommen

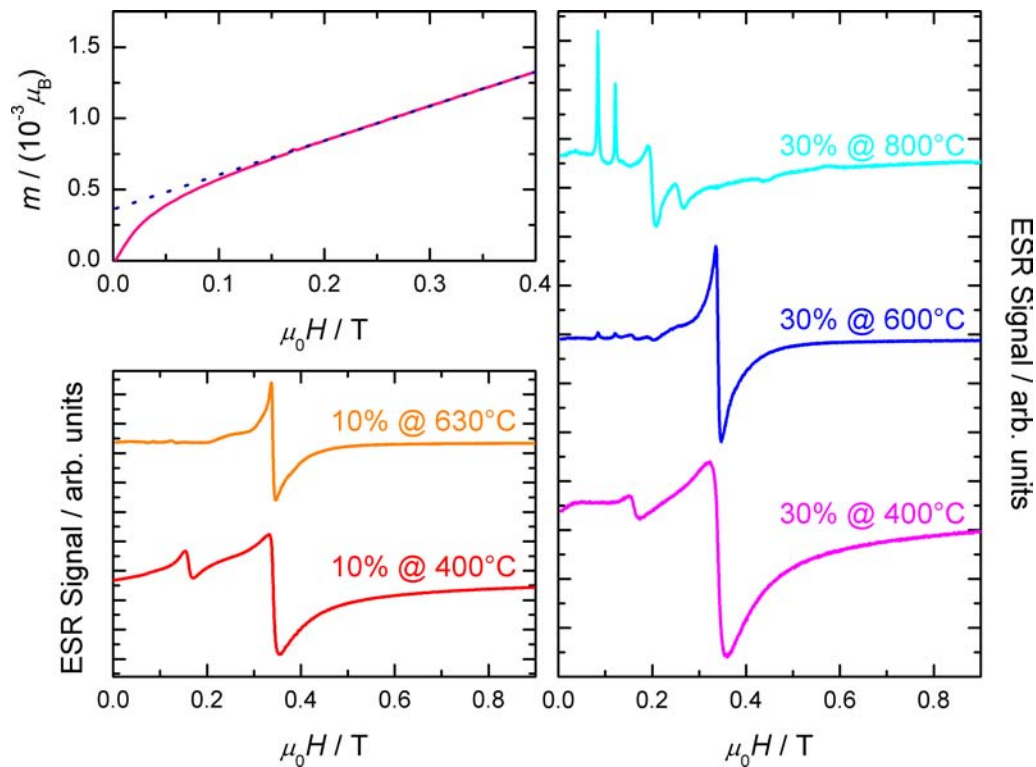


Abb. 6.7: Oben links: Magnetisierungs-Messung an der Probe TF7-400 bei einer Temperatur von 300K. Das spontane Moment liegt bei etwa $0.4 \cdot 10^{-3} \mu_B$ pro Formeleinheit (gestrichelte Linie). Rechts: ESR-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen calcinierten Proben mit einem Eisenanteil von 30%. Man erkennt deutlich den Übergang von der Anatase- (unten) zur Rutil-Struktur (oben). Im Spektrum der bei 600°C calcinierten Probe ist keine der beiden Strukturen klar ausgeprägt; es lassen sich Bestandteile beider Formen erkennen. Unten links: Bei der bei 630°C calcinierten 10% Eisen Probe sind ebenfalls sowohl Rutil- als auch Anatase-Bestandteile im Spektrum erkennbar, wohingegen das Spektrum der bei 400°C calcinierten Probe Anatase-Charakter aufweist. Sämtliche ESR Spektren sind bei 4K aufgenommen.

andere Spektren (Abb. 6.6 rechts), die eine deutlich kompliziertere Struktur aufweisen. Sie bestehen aus einer Mehrzahl scharfer Linien und resultieren wiederum aus dem Pulver-Mittel anisotroper Resonanzen. Auch hier sind sich die Spektren sämtlicher Fe Konzentrationen sehr ähnlich; sie stimmen mit Pulver-Spektren von Fe^{3+} in Rutil überein, an denen bereits früher ESR Untersuchungen statt gefunden haben [15].

Von den höher dotierten Proben (10% und 30% Eisen-Anteil) lassen sich diejenigen, die bei 630°C bzw. 600°C calciniert wurden, nicht eindeutig zuordnen (Abb. 6.7 links unten und rechts). Sie befinden sich offenbar an der Grenze zwischen Anatase und Rutil und zeigen – wenn auch schwach ausgeprägt – Charakteristika beider Phasen. Wahrscheinlich

existieren in diesen Proben sowohl Bereiche der Anatas- als auch der Rutil-Struktur. Dagegen zeigt die mit 30% Eisen dotierte Probe je nach Calcinierungstemperatur eindeutig ein Anatas- (400 °C) bzw. Rutil-Spektrum (800 °C). Ebenso weist die bei nur 400 °C calcinierte 10% Probe Anatas-Struktur auf.

6.2.4. Verhalten bei höheren Temperaturen und Bildung von Pseudo-Brookit

Bei 4 K ist es in der ESR nicht möglich, Pseudo-Brookit nachzuweisen, da Fe_2TiO_5 bei etwa 100 K einen Phasenübergang in eine Spinglas-Phase erfährt. Dabei verschwindet das Signal. Um Aussagen über die Bildung von Pseudo-Brookit treffen zu können, müssen daher ESR-Spektren oberhalb dieses Übergangs heran gezogen werden. Im vorliegenden Fall wurden bei einigen Proben exemplarisch vollständige Temperatur-Abhängigkeiten aufgenommen, wohingegen bei den restlichen Proben nur jeweils ein Spektrum bei 200 K aufgenommen wurde.

Bei den Rutil-Modifikationen (bei 800 °C calcinierte Proben) fällt zunächst auf, dass die Spektren bei 200 K (Abb. 6.8 rechts) von einer zusätzlichen breiten Linie überlagert sind. Sie liegt bei $g \approx 2.0$ und besitzt eine Breite von etwa 160 kA/m (0.2 T). Damit entspricht sie der Resonanz in Fe_2TiO_5 , die etwa die selben Kenndaten aufweist. Zieht man die Pseudo-Brookit-Linie von den $(\text{Ti:Fe})\text{O}_2$ Spektren ab, so bleiben genau die Charakteristika der Spektren bei 4 K über. Es wurde somit in allen Proben des Rutil-Typs auch Pseudo-Brookit gebildet.

Aus den Spektren lassen sich durch zweifache Integration die Intensitäten gewinnen. Sie lassen sich trennen in eine Intensität I_R des Rutil-Spektrums und in eine Intensität I_{PB} des Pseudo-Brookits. Obwohl es sich dabei nur um relative Werte handelt, ist das Verhältnis der beiden Intensitäten zueinander unabhängig von Justierung, Probenmenge, etc., und lässt daher weitere Auswertungen zu. Nimmt man an, dass es eine kritische Konzentration x_c gibt, bis zu der Fe^{3+} in die Rutil-Struktur eingebaut werden kann, dann wird oberhalb dieses Werts ausschließlich Pseudo-Brookit gebildet. Dessen Intensität verhält sich dann wie $x - x_c$. Dagegen bleibt (wiederum oberhalb von x_c) der Anteil an Rutil constant. Seine Intensität ist also proportional zu x_c .

Damit lässt sich ein Fit der Form

$$\frac{I_{PB}}{I_R} = \frac{x - x_c}{x_c} \quad (96)$$

vornehmen, aus dem sich die kritische Konzentration bestimmen lässt (Abb. 6.9 rechts

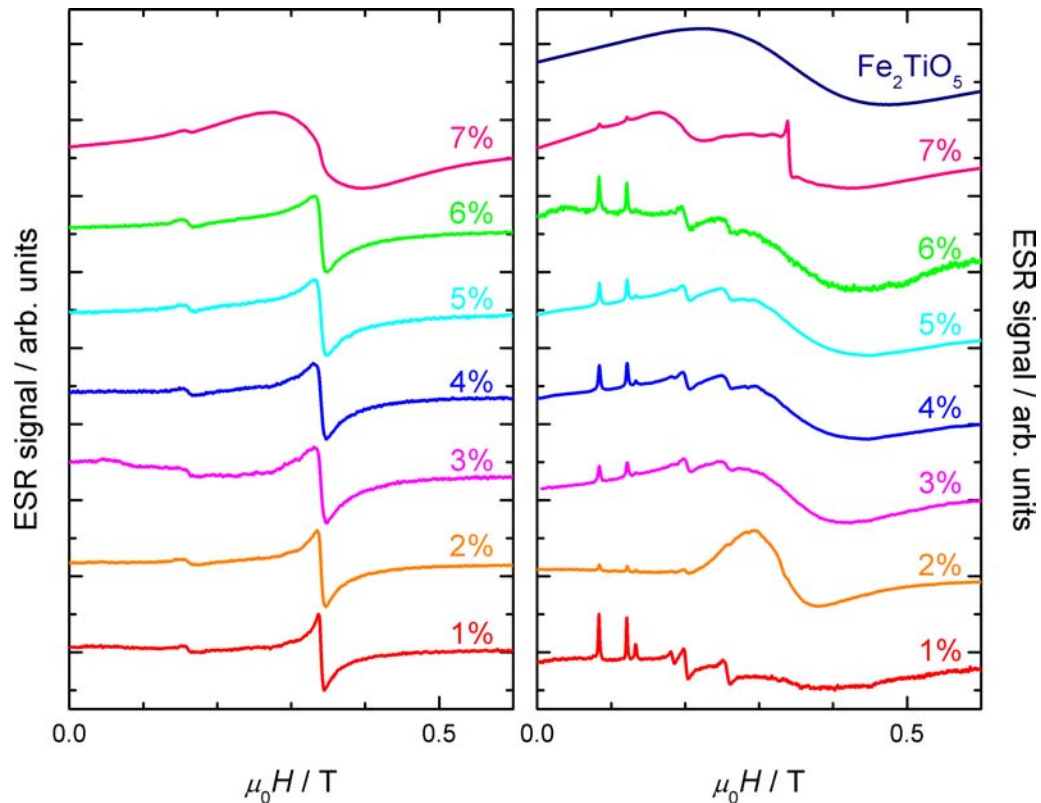


Abb. 6.8: ESR-Spektren in niedrig dotiertem (Ti:Fe)O₂, jeweils bei einer Temperatur von 200 K. Links: Proben, die bei 470 °C calciniert wurden (Ausnahme: 7 % bei 400 °C). Die Spektren entsprechen i.d.R. denen bei 4 K (Typ Anatas). Rechts: Proben, die bei 800 °C calciniert wurden (Ausnahme: 7 % bei 660 °C), sowie Spektrum von Pseudo-Brookit Fe₂TiO₅. Die Spektren zeigen neben den Rutil-Charakteristika durchwegs auch eine überlagerte Pseudo-Brookit-Linie. Die Abweichungen in den 2 % und 7 % Proben stammen vermutlich aus einer nicht vollständigen Umwandlung während der Präparation.

oben). Aus dieser Auswertung entnimmt man $x_c = 0.2\%$, d.h. die Rutil-Struktur erlaubt es Fe³⁺ Ionen, nur 0.2 % der regulären Gitterplätze zu besetzen.

Dagegen sind in den Anatas-Spektren zunächst keine Anzeichen auf Fe₂TiO₅ zu finden. Um hierbei weitere Aussagen treffen zu können, wurden Auswertungen des Curie-Weiss-Parameters vorgenommen (Abb. 6.9 links).

Bei den Dotierungen bis 3 % lässt sich ein reines Curie-Gesetz beobachten und die Existenz von Pseudo-Brookit damit eindeutig ausschließen. Oberhalb dieser Konzentration nehmen die Austausch-Wechselwirkungen zwischen den Fe³⁺ Ionen stark zu, weswegen sich Abweichungen von einem Curie-Gesetz ergeben. Höhere Dotierungen (etwa die Probe TF10-400) zeigen einen Curie-Weiss-Parameter, der mit

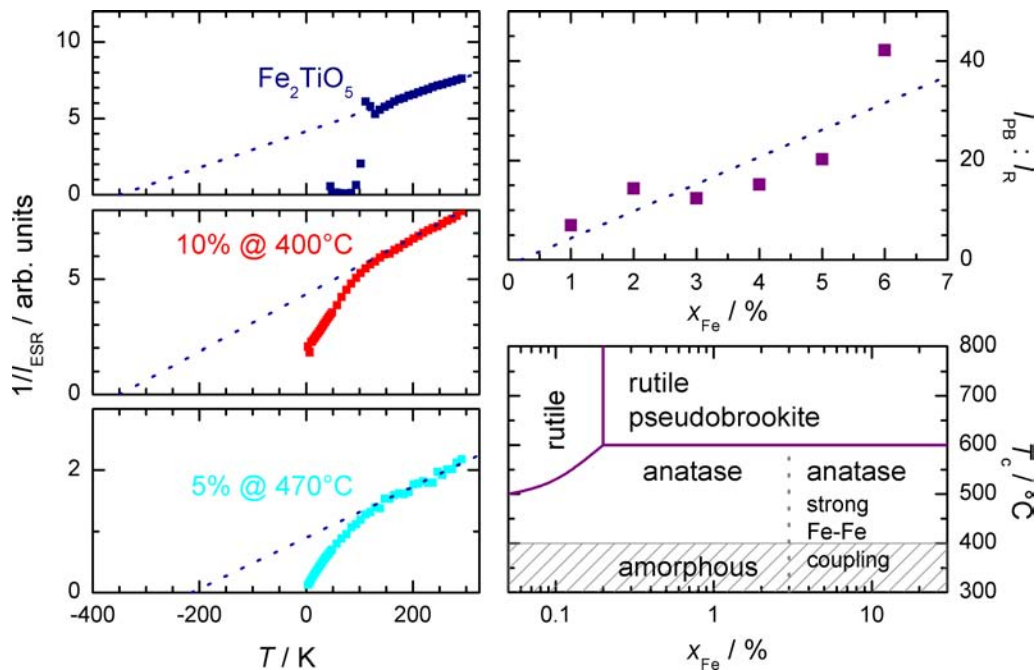


Abb. 6.9: Links: Bestimmung der Curie-Weiss-Parameter. Die bei 400°C calcinierte 10% Probe zeigt bereits ein ähnliches Curie-Weiss-Verhalten wie Pseudo-Brookit. Rechts oben: Vergleich der ESR-Intensitäten der Pseudo-Brookit- und Rutil-Spektren. Die gepunktete Linie entspricht dem Fit $(x - x_c)/x_c$, aus dem sich die kritische Fe^{3+} Konzentration in Rutil bestimmen lässt. Rechts unten: Phasendiagramm in Abhängigkeit von Eisen-Gehalt und Calciniertungs-Temperatur. Anatas- und Rutil-Struktur trennen sich bei etwa 600°C. Da die Rutil-Struktur nur bedingt (ca. 0.2%) Eisen auf Ti-Plätzen aufnehmen kann, besteht vornehmlich dort die Tendenz zur Bildung von Fe_2TiO_5 .

dem des Pseudo-Brookits überein stimmt. Ob dies tatsächlich auf die Bildung von Fe_2TiO_5 zurück zu führen ist oder nur Zufall ist, der sich durch die Austausch-Wechselwirkung ergibt, lässt sich aus der ESR nicht abschließend klären. Daher wurden die ESR-Messungen durch EXAFS⁵⁷-Untersuchungen ergänzt, aus denen hervor ging, dass auch bei einem Eisen-Gehalt von 30% noch kein Pseudo-Brookit in der Anatas-Phase vorhanden ist.

⁵⁷ Bei *extended x-ray absorption fine structure* handelt es sich um ein Verfahren der Röntgen-Absorptionsspektroskopie, bei dem die Abhängigkeit der Absorption von der Energie der Röntgenstrahlung gemessen wird. Aus der Absorptionskante (*x-ray absorption near edge structure*) lassen sich Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe gewinnen, wohingegen die Feinstruktur des Spektrums Auskunft über deren Bindungsabstände gibt.

6.2.5. *Fazit*

Anhand der ESR konnten interessante Ergebnisse über (Ti:Fe)O₂ gewonnen werden. Durch andere Messmethoden ergänzt, konnte ein Phasendiagramm in Abhängigkeit von Fe-Konzentration und Calcinierungstemperatur erstellt werden (Abb. 6.9 rechts unten). Die Anatas-Phase ist weit gehend unabhängig von der Konzentration bis etwa 600°C vorherrschend; bei höherer Calcinierungstemperatur bildet sich die Rutil-Struktur aus. Sie nimmt Eisen nur bis zu einer Konzentration von etwa 0.2% auf; darüber hinaus erfolgt die Bildung von Pseudo-Brookit. In reinem TiO₂ liegt die Grenze zwischen Rutil und Anatas bei etwa 500°C. Im Hinblick auf einen Einsatz als Katalysatormaterial ist die Anatas Struktur geeigneter, weil sie deutlich mehr Eisen aufnehmen kann.

7. Zusammenfassung

Nanoskalige Systeme befinden sich gegenwärtig im Zentrum des Forschungsinteresses, das im Rahmen fortwährender Miniaturisierung elektronischer Bauelemente sicherlich weiter wachsen wird und das die Grundlage auch für die vorliegende Arbeit bildet. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung magnetischer Halbleiter mit Dimensionen von einigen Nanometern, d.h. auf einer Skala von wenigen Gitterabständen. Hierfür standen chemisch hochwertige mesoporöse SiO_2 Nanoröhren mit scharf definierten Durchmessern zwischen 3 nm und 11 nm zur Verfügung, in die neben den magnetischen Mischhalbleitern $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ auch reines, hexagonales $\beta\text{-MnS}$ eingelagert wurde. Durch das Silikat ist eine elektronische und magnetische Entkopplung zwischen benachbarten Röhren gewährleistet. Chemische und optische Analysen bescheinigen den Proben eine durchweg hochwertige Qualität: Die Bildung von Fremdphasen, sowie Rückstände der zur Synthese verwendeten Substanzen, können mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Aus der magnetischen Untersuchung der Mischsysteme, die mittels Elektronenspinresonanz und Magnetisierungsmessungen ausgeführt wurde, lassen sich wichtige grundlegende Erkenntnisse über den Einfluss der Miniaturisierung gewinnen, weil diese Systeme ein vergleichsweise einfaches Phasendiagramm aufweisen und bis mindestens 8 K paramagnetisch bleiben. Die Erkenntnisse stammen i.W. aus der Intensität und der Linienbreite; aber auch die Form der ESR Linien selbst trägt dazu bei. Beide Mischsysteme verhalten sich ähnlich, sodass sie hier gemeinsam zusammengefasst werden können.

Die ESR Spektren bestehen durchwegs aus einer Lorentz förmigen Linie, die meist von einer für Mn typischen Hyperfeinstruktur überlagert ist. Ihre gegenüber freien Mn Ionen reduzierte Hyperfein-Aufspaltung liefert den Nachweis, dass das Mn richtig in die ZnS und CdS Strukturen eingebaut ist. Zusätzlich beobachtet man in Proben höherer Mn Konzentration eine Hyperfeinstruktur, deren Hyperfein-Aufspaltung der des freien Mn Ions entspricht. Ihr relativer Intensitätsanteil an der Gesamtlinie nimmt mit zunehmendem Porendurchmesser ab und verschwindet in Bulk Material praktisch völlig. Aus seiner quantitativen Auswertung ergibt sich eine $1/d$ Abhängigkeit vom Porendurchmesser, was den Schluss nahe legt, dass es sich hier um schwach gebundene Mn Spins an der Oberfläche der Poren handelt. Der Einfluss der Dimension wird hier erstmals sichtbar.

Die ESR Intensität liefert die Spinsuszeptibilität. In der Auswertung der Curie-Weiss-Temperaturen zeigt sich mit kleiner werdenden Poren auch eine Reduktion dieses Werts. Es lassen sich theoretische Modelle konstruieren, die $\theta(x, d)$ auf der Basis von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen bezüglich der Anteile von Oberfläche und Volumen nachzubilden versuchen. Die Tatsache, dass die hieraus errechneten Curie-Weiss-Werte noch immer über den beobachteten liegen, lässt den Schluss zu, dass in den Poren höchstwahrscheinlich nicht nur Halbleiter-Partikel existieren, die exakt bis zum Rand der Nanoröhren gewachsen sind. Vielmehr wird es dabei auch kleinere Partikelgrößen geben, sodass das Silikat-Gerüst nur eine *obere Schranke* der Dimension vorgeben kann. Ein Blick auf TEM Bildaufnahmen unterstützt diese Erkenntnis. Da der Gesamttrend kleinerer Poren zu kleineren Curie-Weiss-Temperaturen geht, dürften diese kleineren Partikel die Werte etwas nach unten drücken und dabei die Abweichung von den Erwartungswerten erklären.

Die ESR Linienbreite lässt Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen den Mn Ionen zu. Sie wurde in Abhängigkeit der Mn Konzentration bei tiefen Temperaturen und bei Raumtemperatur untersucht. Darüber hinaus wurden Modelle entwickelt, die die Temperaturabhängigkeit dieser Daten erklären können.

Der Temperaturverlauf der Linienbreite ist durch einen Abfall gekennzeichnet, der durch den zunehmenden Einfluss der Austauschwechselwirkung hervorgerufen wird; durch sie tritt eine sog. Austauschverschmälerung oder *exchange narrowing* der Linien ein. Die Beschreibung einer solchen Temperaturabhängigkeit ist oftmals eine Schwierigkeit bei der Auswertung von ESR Daten. Eine beachtlich exakte Beschreibung der experimentellen Daten ließ sich im vorliegenden Fall allerdings unter Verwendung eines *stretched exponential* Gesetzes erzielen. Es verknüpft die beiden Grenzwerte der Linienbreite – am Nullpunkt und im Unendlichen – durch einen (hier meist gestauchten) exponentiell abfallenden Verlauf. Die alleinige Annahme des zugeschalteten *exchange narrowings* kann ihn nicht erklären. Es kann aber ziemlich gesichert angenommen werden, dass zur Tieftemperatur-Linienbreite weniger Spins beitragen als bei Raumtemperatur, was darin begründet liegt, dass die untersuchten Mischsysteme noch bei einigen zehn Kelvin antiferromagnetisch gepaarte Cluster bzw. Dimere ausbilden und damit für den Magnetismus verschwinden und eine starke Verringerung des Austauschs bewirken. Die Verwendung des *stretched exponential* Modells rechtfertigt sich daraus, dass solche Cluster mit zunehmender Temperatur aufbrechen und plötzlich effektiv weit mehr Spins und damit höhere Beiträge zum Austausch vorhanden sind, die den exponentiellen Abfall der Linienbreite beschleunigen. Dass diese Idee auch die Temperaturabhängigkeit der *Intensität* beschreibt, bei der ein Wechsel zwischen einem Curie-Weiss-Verhalten bei hohen und einem Curie-Gesetz bei tiefen Temperaturen beobachtet wird, spricht für die Güte des verwendeten Modells.

Die Untersuchung der *Konzentrationsabhängigkeit* der Linienbreite zeigte bei tiefen Temperaturen — wo nur schwach gekoppelte Spins zum Signal beitragen, während die stark gekoppelten durch Dimerisierung ausfallen —, dass neben Kristallfeld- und Hyperfein-Wechselwirkung, die beide einen von der Mn Konzentration unabhängigen Beitrag liefern, vor allem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wesentlich sind. Diese äußern sich in einer Linienverbreiterung mit der Konzentration. Der typische Verlauf dieser Linienbreiten ändert sich grundlegend beim Übergang von 9 nm und 6 nm Poren hin zu 3 nm Poren. In letzteren ist die physikalische Ausdehnung der magnetischen Halbleiter bereits so weit eingeschränkt, dass sie praktisch als eindimensionales System betrachtet werden können. Ausgehend von dieser Theorie wurden theoretische Abschätzungen der Dipolar-Wechselwirkung durchgeführt, die eine Variation der Dimension erlaubten. Dadurch konnte der Einfluss dieser Wechselwirkung für beide Mischsysteme verstanden werden.

Rechnungen der Raumtemperatur-Linienbreite unter Berücksichtigung des *exchange narrowings* — hier tragen nun alle Spins zum Signal bei — wurden in der Literatur für verschiedene Clustergrößen ermittelt und hier zu Grunde gelegt. Es zeigt sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite bei den 3 nm Poren in beiden Mischsystemen ausschließlich durch diese Theoriewerte beschrieben werden kann — allerdings ist ihr Absolutwert um einen Faktor 1.7 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) oder 1.9 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) erhöht. Bei dieser Erhöhung, die auch schon bei tiefen Temperaturen in den 3 nm Poren beobachtet werden kann, scheint es sich um ein Charakteristikum dieses Porendurchmessers zu handeln. Zurückgreifend auf die Erkenntnisse der Hyperfeinstruktur erklärt sich dieser Effekt aus einer reduzierten Austauschwechselwirkung, die durch das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis in den kleinsten Poren zu Stande kommt — die Austauschverschmälerung kann dadurch nicht in vollem Umfang ausgeprägt werden. Dagegen ist ein Korrekturfaktor für die theoretisch erwartete Linienbreite in Poren von 6 nm und 9 nm Durchmesser nicht mehr erforderlich. Sie erfahren offenbar bereits dieselbe Austausch-Wechselwirkung wie die vergleichbaren Bulk Systeme. Die zusätzliche Berücksichtigung der im Tieftemperatur-Bereich ermittelten Dipolar-Wechselwirkung ermöglichte die vollständige Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeiten der Raumtemperatur-Linienbreiten aller Systeme und Porendurchmesser.

Es ist somit gelungen, wesentliche Grundlagen der Mischsysteme zu verstehen. Ausgehend vom Verhalten der Bulk Systeme wurden realistische Modelle entwickelt, die alle beobachteten Effekte nachvollziehbar und konsistent beschreiben. Viele Phänomene lassen sich dabei bereits aus der alleinigen Vergrößerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei der Reduktion der Dimension verstehen. Oberflächen-Effekte, insbesondere die verkleinerte Anzahl nächster magnetischer

Nachbarn, liefern also einen wesentlichen Beitrag zur Physik von Nanosystemen und sind direkt beobachtbar.

Nach diesen grundlegenden Erkenntnissen wurde die gezielte Auswirkung der Dimensionsreduzierung auf ein magnetisch ordnendes System untersucht. Hierbei wurde β -MnS gewählt, weil es in hoher Reinphasigkeit synthetisiert werden kann. Dazu bedarf es keiner allzu hohen Temperaturen, wodurch sich die Gefahr unerwünschter Reaktionen mit den Silikat-Wänden der Nanodrähte minimieren ließ. Ohne künstliche Beschränkungen erfährt es einen Phasenübergang antiferromagnetischer Natur bei einer Temperatur von etwa 80 K. ESR Messungen liefern im vorliegenden Fall ein gutes Werkzeug zur Untersuchung dieses Übergangs, weil alle antiferromagnetischen Anteile innerhalb der Probe nicht mehr zum Signal beitragen und daher nur noch sonstige (paramagnetische) Beiträge beobachtbar sind. Im Falle des Bulk Systems endet die Beobachtbarkeit daher praktisch nahe 80 K, weil so gut wie kein Restsignal verbleibt.

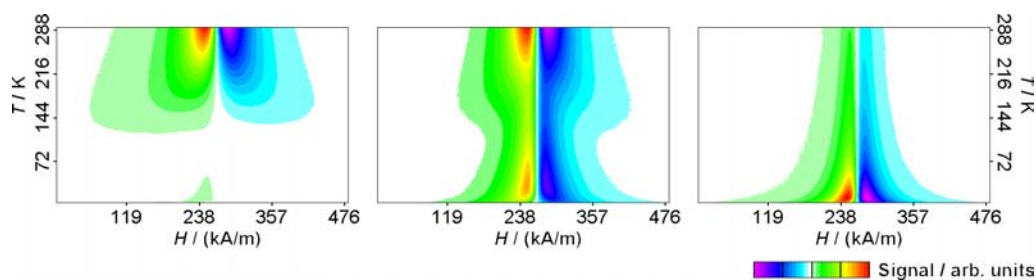


Abb. 7.1: ESR Signal in β -MnS. V.l.n.r.: Bulk, sowie 11 nm und 3 nm Drähte. Beim Wechsel zu den Nanopartikeln wird der antiferromagnetische Phasenübergang, der sich durch das Verschwinden des ESR Signals (links) äussert, graduell unterdrückt. In den kleinsten Poren (rechts) sind keinerlei Anzeichen magnetischer Ordnung mehr erkennbar.

Bereits in den größten Poren, 11 nm, zeigt sich, dass auch unterhalb des Übergangs ein deutliches Signal sichtbar bleibt. Sowohl in Linienbreite als auch in inverser Intensität äußert sich dies in einer Anomalie in der Nähe der Ordnungstemperatur. Mit weiterer Reduzierung der Dimension nimmt der Anteil des Restsignals unterhalb von 80 K zu und die Sichtbarkeit der Anomalie ab. In den 3 nm Poren ist schließlich der Punkt erreicht, an dem das System den Anschein erweckt, keinerlei magnetische Ordnung entwickeln und bis zu tiefen Temperaturen paramagnetisch bleiben zu wollen. Parallel zur Unterdrückung der Ordnung ergibt sich eine deutliche Reduzierung der Curie-Weiss-Temperatur von ursprünglich fast -1000 K (Bulk) bis in die Nähe von -20 K (3 nm Poren). Das System stellte sich daher als ideales Studienobjekt heraus, an dem erstmals die Beobachtung der Unterdrückung magnetischer Ordnung durch gezielte Einschränkung der Dimension ermöglicht wurde. Daraus lässt sich nun abschätzen, dass

etwa zehn magnetische Einheitszellen das Minimum darstellen, das für eine langreichweitige magnetische Ordnung erforderlich ist. Gleichzeitig zeigen optische Messungen, dass Verschiebungen der Energielücke auch in den kleinsten Poren noch immer in der Nähe der Néel Temperatur des Bulk Systems einsetzen und auch ähnlich verlaufen. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass eine Nahordnung nach wie vor vorhanden ist und sich auch die Nächst-Nachbar Austausch-Wechselwirkung nicht ändert. Der beobachtete Effekt der Unterdrückung langreichweitiger Ordnung kann somit allein auf die reduzierte Anzahl an Nachbarn an der Oberfläche der Nanopartikel zurück geführt werden.

Im Hinblick auf den Magnetismus in Nanosystemen konnten somit interessante Erkenntnisse und Einblicke gewonnen werden. Wie erwartet, ist der fortschreitenden Miniaturisierung der Technik eine natürliche Grenze gesetzt. So verhindert etwa der Übergang zu Nanopartikeln unterhalb einer bestimmten Größe derselben, die bei etwa zehn Gitterabständen liegen dürfte, die Ausbildung magnetischer Ordnung. Insbesondere ist es wichtig, in theoretischen Modellen eine Unterscheidung in Volumen- und Oberflächen-Anteile vorzunehmen, da es Oberflächen-Effekte sind, die zu vielen Phänomenen, wie beispielsweise der Verringerung der Curie-Weiss-Temperatur, führen.

A. MeasurementCommander

Im Rahmen der Automatisierung eines von der TU Darmstadt übernommenen Varian ESR Spektrometers — es kommt für einen Praktikumsplatz "Elektronenspinresonanz" (Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene) zum Einsatz — und zur Verbesserung der Datenauswertung wurde mit *MeasurementCommander* ein Mess- und Auswertprogramm entwickelt. Es ist modular aufgebaut und erlaubt daher künftige Erweiterungen, wie etwa die Verwendung anderer Messgeräte oder neuer Fit-Formeln, ohne grundsätzliche Modifikationen des Programms.

Da die Erklärung der technischen Seite dieses Programms jeden Rahmen dieses Anhangs sprengen und für sich genommen bereits ein eigenes Buch ergeben würde, sollen an dieser Stelle lediglich Hilfestellungen für die Benutzung von *MeasurementCommander* gegeben werden. Es stellt also praktisch eine Kurzfassung einer Endbenutzer-Dokumentation dar.

A.1. Allgemeine Bemerkungen

Die vorliegende Beschreibung bezieht sich auf die zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung aktuelle Programmversion 1.36. Es ist möglich, dass sich in späteren Versionen Änderungen ergeben haben.

Abb. A.1 stellt dar, wie sich das Programm nach seinem Start präsentiert. Am oberen Fensterrand befindet sich die Menüleiste und — sofern aktiviert — die Toolbar, über die gängige Aktionen wie das Laden oder Speichern von Daten direkt erreicht werden können. Am rechten Rand ist üblicherweise das Log-Fenster eingeblendet, das die zuletzt benutzten Aktionen und ihren Status wiedergibt. Am unteren Rand befindet sich direkt oberhalb der Statuszeile, in der ggf. die aktuell abzuarbeitende Aktion angezeigt wird, die Befehlszeile. Hier können vom Benutzer Direktbefehle eingegeben werden, etwa zum Laden oder Speichern von Daten. Den großen Rest des Programmfensters bildet der Chart Bereich, in dem alle geladenen und/oder gemessenen Daten dargestellt werden.

Das Programm ist so konzipiert, dass der Befehlsmodus in aller Regel Vorrang besitzt, d.h. manche (meist seltener benutzte) Aktionen lassen sich ausschließlich über die Befehlszeile durchführen, wohingegen für gängigere Aktionen auch grafische Interfaces zur Verfügung stehen. Die in der Befehlszeile gültige Syntax sowie die einsetzbaren

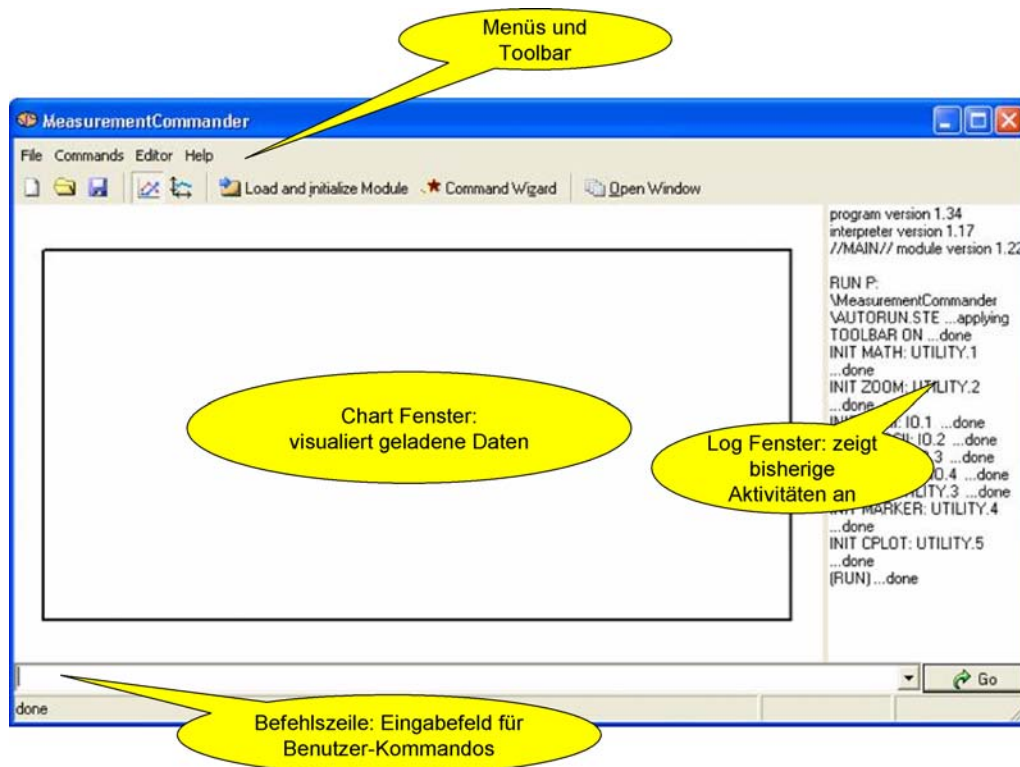


Abb. A.1: Leeres Hauptfenster von *MeasurementCommander* nach dessen Start.

Kommandos sind ausführlich in der Hilfe beschrieben, die über das Menü Help - Help aktiviert werden kann. Viele Befehle sind darüber hinaus über einen Assistenten (Commands - Command wizard) erreichbar, der zumindest grundlegende Hilfestellungen zu den Befehlen leisten kann. Tipp: In diesem Funktionsassistenten führt der Shortcut $F1$ direkt zur Hilfefunktion mit der Seite des aktuell gewählten Befehls.

Die Toolbar lässt sich über die Befehle TOOLBAR ON und TOOLBAR OFF an- bzw. abschalten. Das Log-Fenster lässt sich entweder per Maus durch Ziehen an seiner Grenze zum Chart Fenster in der Größe variieren, oder aber durch Benutzung des Befehls SETCHARTWIDTH, der die Breite des Chart Fensters in Prozent der Gesamtbreite des Programmfensters festlegt. SETCHARTWIDTH 100 deaktiviert demzufolge den Log-Bereich, wohingegen er durch beispielsweise SETCHARTWIDTH 80 wieder angezeigt werden kann. Die Legende, die beim Hinzufügen von Datenreihen zunächst automatisch eingeblendet wird, lässt sich bei Bedarf über die Befehle LEGEND OFF und LEGEND ON ab- bzw. anschalten.

A.2. Module

Mit den *Modulen* steht ein leistungsfähiges Konzept zur Erweiterung des Programmumfangs bereit. Der größte Teil der Funktionalität von *MeasurementCommander* ist in Module ausgelagert und lässt sich daher jederzeit erweitern oder durch bessere Lösungen austauschen, ohne Änderungen am Hauptprogramm vornehmen zu müssen. Auch die Funktionen zum Laden und Speichern von Daten basieren ausschließlich auf Modulen, die die entsprechenden Filter bereit stellen. So ließe sich etwa jederzeit die Unterstützung an Dateiformaten ausbauen. Darüber hinaus ist auf Grund des Modulkonzepts das Hauptprogramm bewusst schlank gehalten: *MeasurementCommander* kann stets in einer Minimalkonfiguration benutzt werden, in der nur die Features bereit stehen, die der Benutzer aktuell braucht.

Module werden über den Befehl INIT geladen und aktiviert. Jedes Modul gehört einer *Klasse* an, die beim Laden des Moduls angezeigt wird und später auch jederzeit über den Befehl ABOUT LOADED nachgeschlagen werden kann. Innerhalb jeder Klasse werden die Module in der Reihenfolge des Ladens mit 1 beginnend durchnummeriert. Über den Klassennamen und die Nummer lassen sich geladene Module unterscheiden und gezielt ansprechen. Sind etwa mehrere Dateifilter aktiv, so muss den Befehlen zum Laden und Speichern mitgeteilt werden, über welches Modul der Dateizugriff erfolgen soll. Genau das geschieht durch Angabe von Klassenname und Nummer. Bei Benutzung der äquivalenten Dialogfelder kümmert sich der Dialog selbst um die korrekte Ansteuerung, sodass das Nummerierungskonzept nur denjenigen vertraut sein sollte, die aktiv mit der Kommandozeile arbeiten. Die Hilfefunktion gibt im Abschnitt *Concepts* ausführliche Informationen hierzu (Stichwort: *Instrument addressing*).

Neueinsteigern sei zum Laden von Modulen der *Modulassistent* empfohlen, der über das Menü Commands - Load and initialize module erreicht werden kann. Er sucht selbstständig nach verfügbaren Modulen und bietet zu jedem gefundenen Modul eine Kurzbeschreibung seiner Funktion an. Handelt es sich bei einem Modul um ein solches, das weitergehende Informationen benötigt — bei *IEEE488* Geräten beispielsweise die Busadresse —, so wird der Assistent nach dieser Angabe fragen.

Der Status aktivierter Module wird beim Verlassen des Programms nicht gespeichert, d.h. nach einem Neustart müssen die benötigten Module erneut geladen werden. Für häufig benötigte Module gibt es jedoch die Möglichkeit eines Autostarts über die Datei AUTORUN.STE (siehe nachfolgender Abschnitt).

A.3. Autostart-Möglichkeiten und Scripte

Bei der Datei AUTORUN.STE handelt es sich um ein Startup-Script, das bei jedem Start von *MeasurementCommander* automatisch ausgeführt wird. Sie ist eine einfache Textdatei, in der zeilenweise die abzuarbeitenden Befehle notiert werden. Dabei kann es sich beispielsweise um das Laden von Modulen handeln, die bei jedem Programmstart automatisch verfügbar sein sollen, oder um kosmetische Einstellungen wie eine bestimmte Position des Programmfensters auf dem Windows™ Desktop, eine ein- oder ausgeschaltete Toolbar, etc. Alle Befehle, die in der Befehlszeile abgearbeitet werden können, eignen sich prinzipiell auch für die Verwendung innerhalb dieser Startdatei.

Es sollte dabei jedoch bedacht werden, dass die Installationspakete von *MeasurementCommander* bereits einen Vorschlag für eine AUTORUN.STE Datei enthalten. Bei einem Programmupdate sollte daher darauf geachtet werden, dass die eigens angepasste Startdatei nicht durch die mitgelieferte Version überschrieben wird.

Es ist auch möglich, ein solches Script unter einem beliebigen Namen abzuspeichern. Es kann dann über den Menübefehl File - Run script aufgerufen und abgearbeitet werden. Soll es dennoch als Startup-Script fungieren, so muss *MeasurementCommander* mit der Option `/run=<filename>` aufgerufen werden (siehe nachfolgender Abschnitt).

A.4. Aufrufparameter von *MeasurementCommander*

Insbesondere, um den Speicherort von Dateien zu ändern, unterstützt *MeasurementCommander* einige Aufrufparameter. Im einzelnen sind dies die in Tabelle A.1 angegebenen Optionen.

Durch die einfache Angabe eines Dateinamens kann *MeasurementCommander* gestartet und die angegebene Datei direkt geöffnet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass ein geeigneter Importfilter entweder über die Datei AUTORUN.STE oder durch ein über `/run=<filename>` angegebenes Script aktiviert wird.

Auf diese Art und Weise können Dateitypen auch mit *MeasurementCommander* verknüpft werden: Dazu wird bei dem entsprechenden Dateityp im Explorer die Funktion Öffnen mit aufgerufen und anschließend die Programmdatei MEASCMD.EXE angegeben. Die Option *Immer mit diesem Programm öffnen* sollte aktiviert sein, um diesen Dateityp künftig – etwa per Doppelclick – immer mit *MeasurementCommander* öffnen zu können. Bei einer solchen Verknüpfung wird AUTORUN.STE als Startup-Script verwendet, sodass die Initialisierungen der Dateifilter dort eingetragen werden sollten.

Parameter	Funktion	Default
<filename>	Pfad und Dateiname einer zu ladenden Datei. Der zugehörige Importfilter muss über das Startup-Script geladen werden.	
/run=<filename>	Gibt den Pfad und Dateinamen eines Scripts an, das beim Programmstart abgearbeitet werden soll.	AUTORUN.STE
/config=<filename>	Spezifiziert den Pfad und Dateinamen der Konfigurationsdatei, in der beim Verlassen des Programms bestimmte Einstellungen gespeichert werden. Wird auch von einigen Modulen zum Abspeichern derer Konfigurationen benutzt.	MEASCMD.INI
/nosplash	Deaktiviert die Anzeige des Splash Screens beim Programmstart.	

Tab. A.1: Aufrufparameter von *MeasurementCommander* und ihre Funktion. Der Default gibt ggf. den Wert an, der bei Weglassen der entsprechenden Option verwendet wird.

A.5. IEEE488 Unterstützung: Ein Messbeispiel

MeasurementCommander wurde ursprünglich als Messprogramm entwickelt und unterstützt daher natürlich auch *IEEE488 (GPIB)*. Bis einschließlich Version 1.36 existiert jedoch nur eine Unterstützung für GPIB Interfaces von *CEC* und *KEITHLEY*. Die Verwendung von *National Instruments* Karten ist prinzipiell möglich, erfordert aber zunächst die Entwicklung eines passenden Moduls.

Zum Arbeiten mit GPIB muss zunächst der Treiber der verwendeten Schnittstellenkarte korrekt in Windows™ eingebunden sein. Ist dies der Fall, kann mittels des Befehls `INIT CEC488 0` die GPIB Unterstützung für CEC und KEITHLEY Boards aktiviert werden. Die Null definiert die GPIB Adresse des Boards.

Die weitere Vorgehensweise hängt natürlich von der konkreten Situation ab. Als Beispiel soll mittels eines *Oxford Instruments ITC503* Temperaturcontrollers eine 24-stündige Überwachung einer Temperatur erfolgen, wobei minütlich ein neuer Messwert genommen werden soll. Der Temperaturcontroller fungiert in diesem Fall quasi als Thermometer. Er wird auf GPIB Adresse 24 angenommen.

Zunächst ist das Modul zu laden, welches die Kommunikation mit dem *ITC503* ermöglicht — es trägt den Namen *ITC503*. Dazu wird der Befehl *INIT ITC503 24* verwendet. Ist alles korrekt eingerichtet, wird dieser Befehl mit der Meldung *done* abgeschlossen werden. Im Fehlerfall sollte zunächst überprüft werden, ob das GPIB Interface korrekt funktioniert (*no interface card initialized*) und der Temperaturcontroller auf der angesprochenen Adresse tatsächlich reagiert. Hierfür liefern die Hersteller von GPIB Boards üblicherweise Testprogramme mit.

Zur Zeitmessung dient das Modul *TIME*. Es erwartet keine weiteren Parameter und kann einfach mit *INIT TIME* aktiviert werden. Es stellt einen Zeitzähler zur Verfügung. Durch mehrfache Initialisierung können weitere, voneinander unabhängige Zähler hinzugefügt werden.

Um ein $T(t)$ Diagramm zu erstellen, wird als nächstes die Zuordnung zwischen den Messgrößen und den Koordinatenachsen vorgenommen. Hierzu wird von *MeasurementCommander* der Befehl *ASSIGN* bereit gestellt. Er erwartet eine Addressierung. Im konkret betrachteten Fall ist sie überschaubar: das Modul *ITC503* gehört zur Klasse *TCTRL* und ist das einzige seiner Art; es besitzt daher die Nummer 1. Gleiches gilt für das *TIME* Modul, das zur gleichnamigen Geräteklasse gehört. Die Messgrößen sollen den Variablen *X* und *Y* zugeordnet werden, die die Koordinatenachsen repräsentieren. Die Verwendung von Variablen setzt das sog. *Variablen Management* voraus, das durch das Modul *MATH* bereit gestellt wird. Daher wird zunächst noch ein *INIT MATH* benötigt. Die Zuordnung selbst erfolgt über den Funktionsassistenten (Abb. A.2).

Aktivieren Sie zunächst den Funktionsassistenten über das Menü *Commands - Command wizard*. Ordnen Sie anschließend der *X* Achse den ersten Zeitzähler zu:

1. Wählen Sie *ASSIGN* aus der Liste der verfügbaren Befehle.
2. Geben Sie an, dass *X* die zu verwendende Variable sein soll.
3. Wählen Sie nun aus der Liste der verfügbaren Geräteklassen den Eintrag *TIME*.
4. Rechts daneben wird anschließend die Liste verfügbarer Geräte innerhalb dieser Klasse aktualisiert. Ist das Modul *TIME* nur einmal geladen worden, so steht hier nur der Eintrag 1 zur Verfügung. Wählen Sie diesen.
5. Abschließend muss eine Gerätefunktion gewählt werden. Das ist hier nicht weiter schwierig, weil vom Modul *TIME* nur eine einzige Funktion bereit gestellt wird, nämlich ein Zeitzähler. Andere Geräteklassen können vielfältige Funktionen besitzen — man denke nur etwa an die Messung von Spannung, Strom, Widerstand, etc. auf einem Multimeter.
6. Der Assistent wird nach Bestätigung des Dialogs den Befehl *TIME.1.TIME.ASSIGN X*

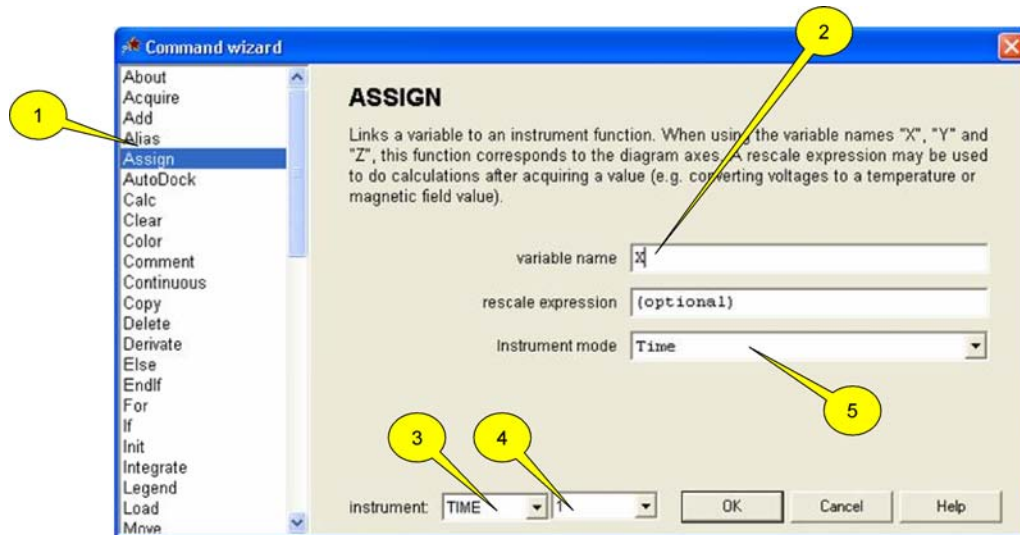


Abb. A.2: Funktionsassistent mit aktiviertem ASSIGN Befehl. Für eine Erklärung der einzelnen Elemente, siehe Text.

ausführen, der alle gemachten Angaben in der Form <KLASSE>.<NUMMER>.<FUNKTION>.<BEFEHL> <PARAMETER> enthält.

Wiederholen Sie diese Schritte und weisen den ersten Sensor des Temperaturcontrollers der Variable Y zu: TCTRL.1.SENSOR1.ASSIGN Y. Damit sind prinzipiell alle Vorkehrungen getroffen, um die Beispielmessung zu starten. Allerdings sollte zunächst noch eine neue, leere Datenreihe erzeugt werden (NEWSERIES). Ferner kann eventuell noch die Zeit zurückgesetzt werden, was mittels TIME.1.TIME.SETVALUE 0 geschehen kann ("weise der Funktion TIME am ersten Gerät der Klasse TIME den Wert Null zu").

Für die eigentliche Messung bietet sich die in Listing A.1 (ab Zeile 9) abgedruckte Schleife an.

```

1  INIT MATH
2  INIT CEC488 0
3  INIT ITC503 24
4  INIT TIME
5  TIME.1.TIME.ASSIGN X
6  TCTRL.1.SENSOR1.ASSIGN Y
7  NEWSERIES
8  TIME.1.TIME.SETVALUE 0
9  REPEAT
10   ACQUIRE X
11   ACQUIRE Y
12   PLOT 1
13   WAIT 60

```

```
14 UNTIL (X>86400)
15 INIT ASCII
16 IO.1.SAVE C:/TemperaturMessung.txt
```

Listing A.1: Beispielscript, um einen Tag lang jede Minute einen Temperaturmesswert aufzunehmen und ein $T(t)$ Diagramm zu erstellen.

Zunächst werden die aktuellen Messwerte "Zeit" (ACQUIRE X) und "Temperatur" (ACQUIRE Y) genommen. Die Temperatur wird dabei automatisch vom ITC503 abgefragt, weil dieser mit der Variable Y verknüpft ist. Anschließend werden die beiden Werte als (x,y) Wertepaar der ersten Datenserie hinzugefügt (PLOT 1). Da die gewählten Bezeichnungen X und Y gleichzeitig dem Standard entsprechen, müssen die Variablennamen dem PLOT Befehl nicht explizit mitgeteilt werden. Danach wird 1 min (60sec) lang gewartet (WAIT 60), bevor diese Schleife wiederholt wird. Sie endet nach 86400sec (auf Grund des letzten WAIT 60 eigentlich exakt nach 86460 sec), was einem Tag entspricht.

Die Abarbeitung einzelner Befehle lässt sich meist mit `esc` unterbrechen. Innerhalb der Schleife empfiehlt es sich, die `esc` Taste so lange gedrückt zu halten, bis auch tatsächlich die Abarbeitung der Schleife unterbrochen wird.

Nach einer erfolgreichen 24h Messung soll diese vielleicht noch abschließend gespeichert werden. Als natives Dateiformat unterstützt *MeasurementCommander* ein modifiziertes CSV⁵⁸ Format, das durch das Modul ASCII bereit gestellt wird. Nach dessen Initialisierung (INIT ASCII) können die Daten entweder mittels des Befehls SAVE oder einfach über den Menübefehl File - Save auf der Festplatte gespeichert werden.

A.6. Vorstellung einiger nützlicher Module

Im Folgenden sollen einige Module genauer betrachtet werden. Einige davon stellen ihre Funktionalität in eigenen Fenstern bereit, weshalb es praktisch ist, die Toolbar aktiviert zu haben. Alle Zusatzfenster lassen sich dann über den Punkt Open window der Toolbar öffnen.

Aus der Befehlszeile heraus können Fenster mit dem Befehl START geöffnet werden. Positionierungen der Fenster können mittels SETWINDOWPOSITION vorgenommen werden, was eventuell in Scripten nützlich ist, um Haupt- und weitere Unterfenster automatisch geeignet anzuordnen.

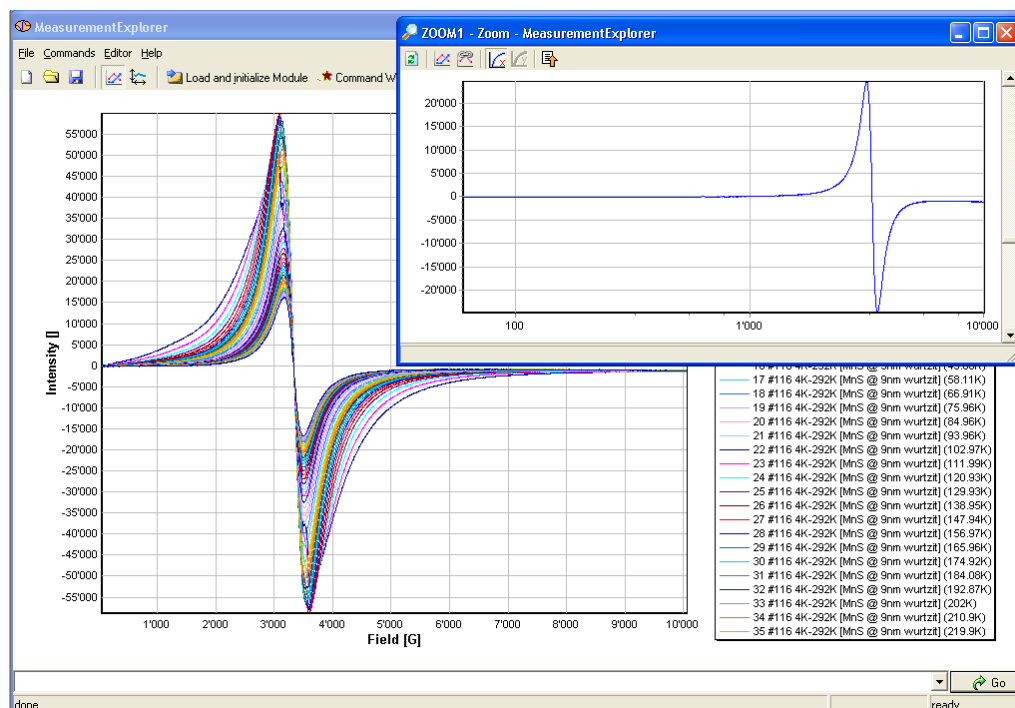


Abb. A.3: *MeasurementCommander* mit geöffnetem ZOOM Fenster. Während im Hauptfenster alle Spektren gleichzeitig dargestellt werden, zeigt das ZOOM Fenster nur ein Spektrum und verwendet dabei eine logarithmische x Achse.

A.6.1. ZOOM

Mit dem Modul ZOOM lassen sich weitere Chart Fenster öffnen, in denen beispielsweise bestimmte Datenbereiche vergrößert dargestellt oder andere Datenreihen als im Hauptfenster angezeigt werden können.

ZOOM unterstützt die Verwaltung mehrerer gleichartiger Fenster, d.h. es lassen sich auch mehrere ZOOM Fenster gleichzeitig öffnen. Diese werden durch das Modul automatisch nummeriert, sodass in der Befehlszeile – etwa bei der Benutzung von SETWINDOWPOSITION – mit den Fenster имен ZOOM1, ZOOM2, usw. gearbeitet werden sollte.

Alle ZOOM Fenster besitzen eine eigene Toolbar, die auch nicht abschaltbar ist. Sie bietet folgende Funktionen:

- Aktualisierung der Anzeige. Gewöhnlich sollte die Anzeige automatisch angepasst werden, etwa beim Hinzufügen oder Entfernen von Datenreihen. In seltenen Fällen kann eine manuelle Aktualisierung erforderlich sein.

⁵⁸ engl. *comma separated values*: durch Kommata getrennte Werte

- Einzelanzeige. Die Darstellung der Datenreihen kann zwischen zwei Modi umgeschaltet werden: Entweder werden alle Datenreihen gleichzeitig oder jede Datenreihe einzeln dargestellt. In letzterem Fall kann per Scrollleiste am rechten Fensterrand durch die Datenreihen gescrollt werden.
- Verknüpfung zum Hauptfenster. Wenn dieser Modus aktiviert ist, ist die Darstellung der Datenreihen an das Chart Fenster des Hauptprogramms gekoppelt, d.h. es werden im ZOOM Fenster exakt dieselben Datenreihen wie im Hauptprogramm angezeigt. Der Modus kann nützlich sein, um beispielsweise einen vergrößerten Ausschnitt der Daten anzeigen zu lassen, wenn man gleichzeitig den vollen Datensatz und ein Detail davon betrachten möchte. Diese Detailanzeige wechselt die Datenreihe, wenn im Hauptprogramm die Datenreihe gewechselt wird. Ist der Modus deaktiviert, so lassen sich im ZOOM Fenster und im Hauptfenster beliebige verschiedene Datenreihen darstellen.
- Logarithmische x oder y Achse. Anders als das Hauptfenster unterstützen ZOOM Fenster diese einfache Art der Logarithmierung von Achsen. Dabei wird stets der Logarithmus zur Basis 10 gewählt. Die Logarithmierung ist selbstverständlich nur bei der Anzeige nicht-negativer Daten möglich.
- Stay on top. Wird diese Funktion aktiviert, bleibt das ZOOM Fenster immer über anderen Fenstern, d.h. es wird nicht durch andere Fenster verdeckt, wenn diese in den Vordergrund geholt werden.

A.6.2. **MARKER**

Das Modul MARKER bietet eine einfache Möglichkeit, Datenbereiche zu markieren. Andere Module können solche Bereiche nutzen, um beispielsweise bestimmte Operationen auf die so gekennzeichneten Regionen zu beschränken. Das FIT Modul (siehe Abschnitt A.6.5.) etwa ist ein solches; es bietet die Beschränkung auf bestimmte Datenbereiche oder die unterschiedliche Gewichtung verschiedener Datenbereiche während des Fits.

Daneben stellt das MARKER Modul mit dem Fenster Series properties eine einfache Möglichkeit zum Umbenennen von Datenreihen zur Verfügung. Es ermöglicht auch die Änderung der Farben der Datenreihen und des z Werts⁵⁹.

A.6.3. **MATH**

Viele scheinbar wirkungslose Operationen sind auf das Fehlen des MATH Moduls zurück zu führen. Alle Befehle, die in irgendeiner Weise mit Variablen arbeiten oder

⁵⁹ Die z Achse bildet die dritte Koordinatenachse.

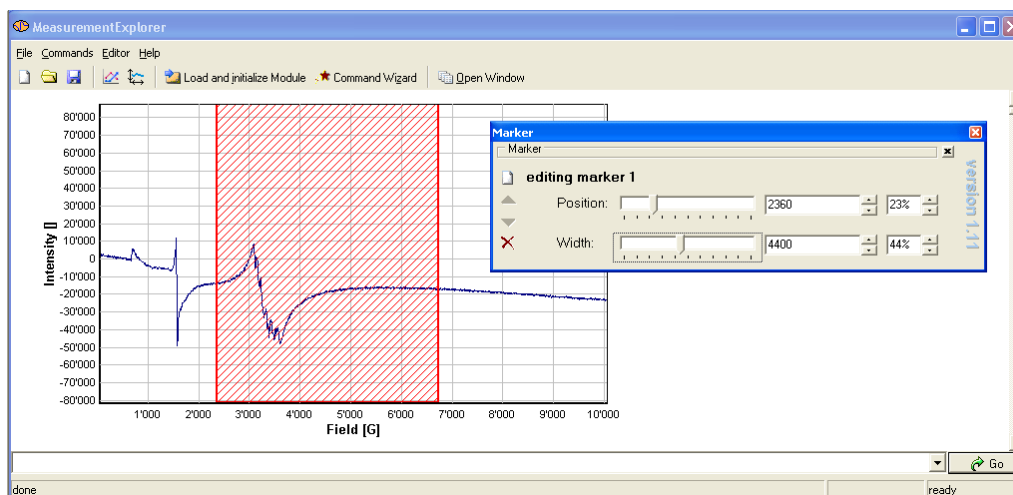


Abb. A.4: Geöffnetes Fenster des MARKER Moduls zur Definition von Bereichen. Die Bereiche werden in allen Chart Fenstern durch Linien und Schraffuren gekennzeichnet.

Rechenoperationen benötigen, sowie alle Schleifen benötigen ein aktives MATH Modul. Auch die gängige Operation, eine Datenreihe zu kopieren und gleichzeitig Umrechnungen vorzunehmen – wie beispielsweise COPY 1 X/10000, mit dem eine Kopie von Datenreihe 1 angelegt wird, bei der alle x Werte von Gauss in Tesla umgerechnet sind – wird an einem fehlenden MATH Modul scheitern. Die Empfehlung lautet daher, dieses Modul stets zu laden und in das Startup-Script aufzunehmen.

Zu den von MATH abhängigen Befehlen zählen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit): ASSIGN, ACQUIRE, PLOT, IF, WHILE, UNTIL, CALC, COPY, REPLOT, SETAXISRESCALE, SETVARIABLE und PLOTFUNCTION.

A.6.4. ASCII

MeasurementCommander nutzt ein Text basiertes Dateiformat als Standard zum Laden und Speichern von Datenreihen, das durch das ASCII Modul bereit gestellt wird. Dieses Modul stellt gegenwärtig den einzigen Dateifilter bereit, der *alle* Features unterstützt, sodass dessen Verwendung beim Umgang mit eigenen Daten empfohlen wird.

A.6.5. FIT

Bei dem Modul FIT handelt es sich um eine der leistungsfähigsten Erweiterungen, weil es eine komplette Auswerte-Funktionalität durch *non linear curve fitting* ermöglicht. Entsprechend gefüllt präsentiert sich das FIT Fenster.

A.6.5.1. Generelle Benutzung

Vor dem Start von FIT müssen die auszuwertenden Daten bereits in *MeasurementCommander* geladen sein. Anschließend wird über den Eintrag *Open window - Fit session* der Toolbar das Fit-Fenster geöffnet. Solange das Fit-Fenster geöffnet ist, sollten über *MeasurementCommander* Datenreihen nicht hinzugefügt, entfernt oder modifiziert werden. Das Umschalten zwischen verschiedenen Datenreihen sollte über das Fit-Fenster vorgenommen werden, um die Beibehaltung der Vorschau des Fits zu gewährleisten.

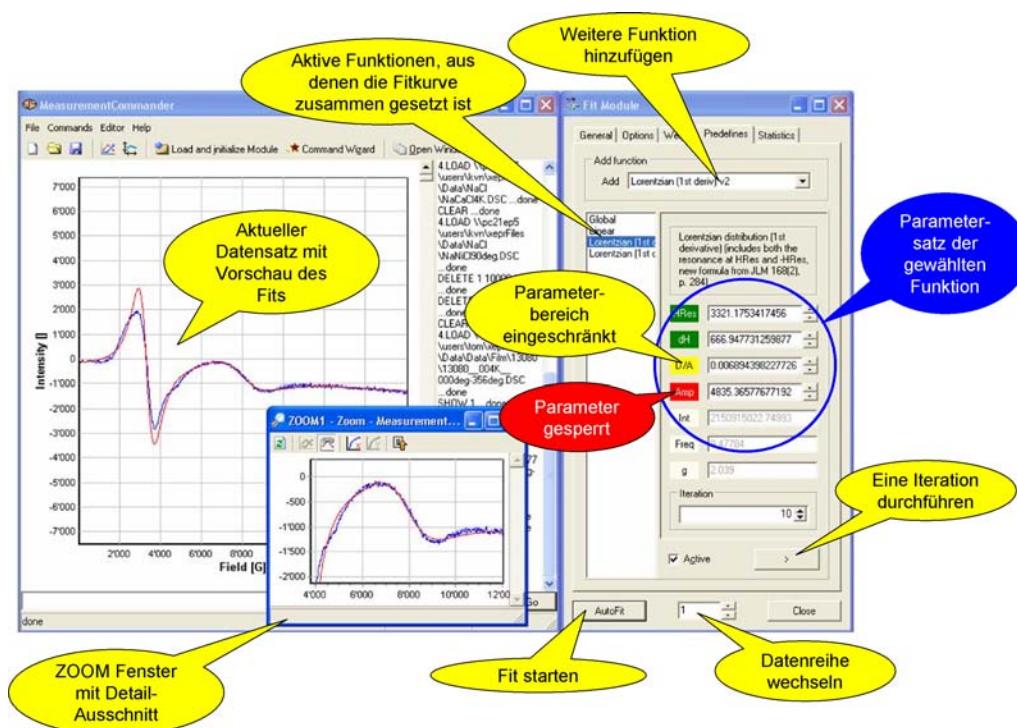


Abb. A.5: Beispiel eines aktiven FIT Fensters mit zusätzlich geöffnetem ZOOM Fenster, das einen Ausschnitt aus den Daten zeigt. Die blaue Datenreihe visualisiert die Daten; die Fit-Vorschau wird durch eine rote Datenreihe angezeigt.

Die verfügbaren Fitfunktionen können auf der Registerkarte *Predefines* ausgewählt werden. Komplexere Funktionen werden i.d.R. durch eine (meist additive) Verknüpfung vorhandener Funktionen erzielt. Es lassen sich aber auch benutzerdefinierte Fitformeln hinzufügen (siehe dazu Abschnitt A.6.5.4.). Durch Auswahl einer Fitfunktion aus dem *Add function* Feld wird diese Formel zur Gesamtfunktion hinzugefügt und ihr spezifischer Parametersatz angezeigt.

Jedes Parameterfeld besteht aus zwei Teilen: dem Parameternamen und seinem Wert.

Der Name wird stets in einer der Farben rot, gelb oder grün angezeigt. Grau dargestellte Einträge bezeichnen keine echten Parameter, sondern lediglich zusätzliche Werte, die für Informationszwecke angezeigt werden — sie lassen sich auch nicht verändern. Für die echten Parameter gibt die Farbe dagegen deren Zustand an: Grün dargestellte Parameter dürfen von der Fit Routine frei verändert werden, wohingegen der Wertebereich von gelb angezeigten Parametern nach oben und/oder unten eingeschränkt ist. Dieser Zustand lässt sich durch Rechtsklick auf den Parameternamen ändern oder aufheben. Ein Linksklick auf den Parameternamen sperrt diesen Parameter. Sein Wert lässt sich dann zwar noch durch den Benutzer ändern, wird jedoch von der Fit Routine nicht angerührt.

Der Button > führt bei der aktuell gewählten Funktion eine Iteration aus. Besteht die Gesamtfunktion aus mehreren Einzelfunktionen, so wird hierdurch nur die aktuell markierte Funktion iteriert, während die Parameter der restlichen Einzelfunktionen unverändert bleiben.

Durch Ausschalten der Checkbox *Active* kann die aktuell markierte Funktion temporär deaktiviert werden. Dies kann beispielsweise nützlich sein, um nachzuvollziehen, wie sich die Gesamtfunktion aus ihren Einzelbestandteilen zusammensetzt.

Nachdem einigermaßen sinnvolle Startwerte für die Parameter gewählt wurden, kann über den Button *AutoFit* ein automatischer Fit gestartet werden. Dabei werden mehrere Iterationen nacheinander ausgeführt, wobei in jeder Iteration die Parameterwerte aller aktiven Fitfunktionen angepasst und optimiert werden. Während eines AutoFits zeigt der gleichnamige Button die Beschriftung *STOP* — hierüber kann der automatische Fit ggf. angehalten werden.

Sind die Parameterwerte für alle Datenreihen zufrieden stellend, so sollten die Ergebnisse abgespeichert werden. Dies geschieht über *Save* auf der Registerkarte *General*. Das FIT Modul bietet dabei folgende Dateiformate an:

- *Fit configuration with fit results* (empfohlen). In dieser Variante werden neben der aktuellen Konfiguration (verwendete Fitfunktionen, aktuell eingestellte Parameterwerte, etc.) auch die Endergebnisse der Fits aller Datenreihen abgespeichert. Zu einem späteren Zeitpunkt lassen sich durch Laden einer solchen Ergebnisdatei die Fits aller Datenreihen reproduzieren. Zwischenergebnisse, d.h. Iterationen, deren Fitparameter anschließend noch weiter modifiziert wurden, werden allerdings aus Platzgründen nicht erfasst.
- *Fit configuration only*. In dieser Variante wird lediglich die aktuelle Fitkonfiguration gespeichert — z.B. die Information, aus welchen Formeln die Gesamtfunktion zusammengesetzt ist oder die aktuell eingestellten Parameterwerte —, jedoch keine Ergebnisse.

- *Fit results only*. Hierbei wird nur eine Textdatei erstellt, die die Fitergebnisse in tabellarischer Form enthält. Dieses Format wird empfohlen, um die Parameterwerte mit anderen Programmen weiterzuverarbeiten. Notfalls lassen sich solche Dateien auch vom FIT Modul wieder laden; für diesen Fall wird aber dennoch die Benutzung des ersten Formats empfohlen.
- *Data series only*. Diese Speichervariante wird u.U. mehrmals angeboten, und zwar einmal für jedes Dateiformat, für das in *MeasurementCommander* Exportfilter geladen sind. Es werden hierbei keinerlei Parameterwerte, sondern nur die Fitkurven in Form von Datenpunkten abgespeichert.

A.6.5.2. Optionen

An dieser Stelle folgt eine Erläuterung aller Optionen, die auf den Registerkarten *General*, *Options* und *Weight* angeboten werden.

Verknüpfung der Fit-Funktionen (Concatenation of multiple functions)

Diese Option ermöglicht es, die Art und Weise zu ändern, in der die aktiven Fit-Funktionen, sofern es sich um mindestens zwei handelt, miteinander verbunden werden. Der Standard ist *additive*, wodurch die Gesamtfunktion aus der Summe der Einzelfunktionen gebildet wird. *Reciprocal* bildet ebenfalls eine Summe. Der Kehrwert der Gesamtfunktion ergibt sich hierbei aus der Summe der Kehrwerte der Einzelfunktionen. Bei *multiplicative* werden alle Einzelfunktionen miteinander multipliziert.

Kriterien für den Abbruch des automatischen Fits (Stop AutoFit)

Bei einem AutoFit werden die Iterationen aller Fit-Funktionen so lange fortgesetzt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Aktuell werden hier zwei Möglichkeiten unterstützt:

- Nach Iterationen: Ab jedem Neustart des AutoFits (oder nach einem automatischen Wechsel der Datenreihe) wird dieser beendet, wenn die eingestellte Anzahl an Iterationen erreicht ist – unabhängig von der Güte des Fits.
- Nach χ^2 : Der AutoFit wird beendet, wenn sich die quadratische Abweichung zwischen Fit und Daten in zwei aufeinander folgenden Iterationen um weniger als den eingestellten Wert unterscheidet.

Verfahrensweise bei Beendigung des AutoFits (After fit has finished)

Existieren mehrere Datenreihen, so kann dem FIT Modul mitgeteilt werden, automatisch zur nächsten oder vorherigen Datenreihe zu wechseln und den Fit dort mit den aktuell ermittelten Parametersätzen fortzusetzen. Das ist sinnvoll, wenn sich die Datenreihen nur gering voneinander unterscheiden. In diesem Fall lassen sich alle vorhandenen Datenreihen am Stück durchlaufen, ohne manuell eingreifen zu müssen.

Bei Bedarf kann eine Wartezeit zugeschaltet werden, die vor dem Wechsel der Datenreihe abgewartet wird. Sie ermöglicht die Kontrolle des Fit-Ergebnisses und ggf. den Abbruch des automatischen Fits.

Geschwindigkeit (Speed)

Sollen Fit-Parameter vorallem schnell und unter Inkaufnahme geringerer Genauigkeit ermittelt werden, so kann mit diesem Schieberegler eine Beschleunigung vorgenommen werden. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit erfolgt eine Mittelung über jeweils bis zu acht benachbarte Datenpunkte, d.h. die Gesamtzahl der Datenpunkte wird reduziert.

Fit anzeigen (Show fit in graph window)

Ist diese Option aktiviert (empfohlen), wird der Fit in Diagrammfenstern zur optischen Kontrolle angezeigt. Andernfalls erfolgt nur die Anzeige der Daten. In diesem Fall ergibt sich eine geringfügig höhere Geschwindigkeit, weil einige Berechnungen entfallen.

Nur aktuelle Datenreihe anzeigen (View active series only)

Bei der Arbeit mit vielen Datenreihen erhöht die Aktivierung dieser Option die Übersicht, weil in allen Chart Fenstern stets nur die aktuell bearbeitete Datenreihe angezeigt wird.

Registerkarten für Einzelfunktionen verwenden (Tabbed functions)

Bei dieser Option handelt es sich um einen Kompatibilitätsmodus zu frühen Versionen des FIT Moduls; ihre Verwendung wird nicht empfohlen. Wenn diese Option aktiviert wird, erfolgt die Darstellung der Einzelfunktionen nicht mehr gesammelt in der Registerkarte *Predefines*, sondern als jeweils eigene Registerkarten. Achtung: Die eine oder andere Funktionalität steht in diesem Modus nicht zur Verfügung!

Fitkurven dauerhaft übernehmen (Make fit results permanent)

Gewöhnlich erfolgt die Berechnung und Anzeige der Fitfunktion nur temporär; beim Schließen des FIT Moduls wird der Fit aus den Chart Fenstern wieder entfernt. Wird diese Option aktiviert, so werden alle ermittelten Fitkurven, d.h. so viele Fitkurven wie schon vorhandene Datenreihen, berechnet und dauerhaft als neue Datenreihen übernommen. Neben den schon zuvor vorhandenen Datenreihen existieren danach nochmal so viele Datenreihen, die den jeweiligen Fits entsprechen. Auf diese Weise lassen sich die Fitkurven über die Speichern-Funktion des Hauptprogramms auch als Datenpunkte abspeichern.

Zusätzliche Ergebnisse anzeigen (Show additional results)

Einige Fitfunktionen unterstützen die Ausgabe zusätzlicher Ergebnisse, wie beispielsweise Alternativdarstellungen einzelner Parameter. Diese Ergebnisse stellen keine Fitparameter dar und lassen sich daher auch nicht verändern. Sie werden aber — sofern diese Option aktiviert ist — zur Information in den Eigenschaften der Fitfunktion angezeigt und sind beim Abspeichern ihrer Ergebnisse in der Datei enthalten.

Auf/ab Schaltflächen für Parameterwerte anzeigen (Show up/down buttons for parameters)

Ist diese Option aktiv, so werden neben den Eingabefeldern der Parameterwerte auf/ab Schaltflächen angezeigt, mit denen sich der Parameterwert schnell erhöhen bzw. verringern lässt. Bei einem Einzelklick erfolgt eine Änderung um 1 %, was gleichzeitig auch bedeutet, dass kein Vorzeichenwechsel möglich ist.

Text in Textfeldern bei Mausklick automatisch markieren (Autoselect text on mouse click)

Wird diese Option aktiviert, so wird Text in Textfeldern (z.B. auch Parameterwerte) automatisch markiert, wenn das Textfeld per Maus den Fokus erhält. Dadurch kann sofort ein neuer Wert eingegeben werden, weil der vorhandene automatisch überschrieben wird.

Gewichtung (Weight)

Durch Variation der Gewichtung lassen sich Details des Fits an bestimmte Gegebenheiten anpassen. Ist etwa ein bestimmter Ausschnitt einer Datenreihe besonders wichtig, so lässt sich diesem ein höheres Gewicht als dem Rest der Daten zuweisen. Bei allen Modi wird stets eine Minimierung von χ^2 erfolgen; sie unterscheiden sich nur durch die Art und Weise, in der χ^2 berechnet wird. FIT unterstützt folgende Gewichtungsarten:

- *Normal*. Die Gewichtung erfolgt proportional zum Absolutwert der Daten. Ein Datenpunkt gewinnt dadurch umso mehr Gewicht, je höher sein Absolutwert ist.
- *Automatic*. Die Gewichtung erfolgt umgekehrt proportional zum Absolutwert der Daten. Dadurch wird ein Datenpunkt umso mehr gewichtet, je näher er sich an der x Achse befindet.
- *Equal* (ab FIT Version 1.51). Die Gewichtung erfolgt relativ zu den Daten, d.h. unabhängig von deren konkreten Werten. Der tatsächliche Wert der Daten spielt keine Rolle, weil nur $\Delta y/y$ in χ^2 eingeht.
- *Ranges*. In diesem Modus erfolgt eine Gewichtung wie im Normal-Modus. Er erlaubt es jedoch, nur einzelne Bereiche in den Fit einzubeziehen und andere auszuschließen. Diese Art der Gewichtung setzt voraus, dass – beispielsweise unter Verwendung des MARKER Moduls – Bereiche definiert sind.
- *Manual*. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine manuelle Gewichtung. Im Gegensatz zum Bereichsmodus können hier aber nicht nur die Gewichte 0 und 1 vergeben, sondern jeder Bereich individuell gewichtet werden.

A.6.5.3. Weitere Tipps

Akustische Signale

Wenn der Fit ohne Aufmerksamkeit des Benutzers durchgeführt werden soll, kann es nützlich sein, den Wechsel der Datenreihe und/oder das Ende des Fits akustisch signalisieren zu lassen.

Dazu muss das FIT Modul in *MeasurementCommander* geladen, aber nicht zwingend offen sein. Anschließend wird in *MeasurementCommander* selbst, also *nicht* im FIT Modul, der Menübefehl File - Setup, Register program gewählt. Von nun an können in der Windows™ Systemsteuerung (Sounds and audio devices - Sounds) den beiden Ereignissen "Wechsel der Datenreihe" und "Ende des automatischen Fits" Klänge zugewiesen werden.

A.6.5.4. Hinzufügen eigener Fitformeln

Wie *MeasurementCommander* selbst, so ist auch das Modul FIT in gewisser Weise modular aufgebaut und erlaubt daher die Erweiterung um zusätzliche Fitfunktionen. Dafür kommen zwei Vorgehensweisen in Betracht: compilierte Funktionen in Form von DLL Bibliotheken oder interpretierte Funktionen in Form von Textdateien. Wann immer möglich, sollte die erste Variante gewählt werden, da andernfalls die Fitformel bei jeder Iteration neu interpretiert und ausgewertet werden muss. Die

Verarbeitungsgeschwindigkeit kann dann um bis zu einen Faktor 5 geringer sein als bei der Verwendung derselben Formel in compilierter Form. Dafür eignen sie sich besser für ungeübte Programmierer und für Arbeitsplätze, an denen keine geeignete Programmiersprache zur Verfügung steht.

Der einzige kritische Punkt ist in beiden Fällen die Vergabe des Identifiers. Dabei muss es sich um einen maximal achtstelligen String handeln, der für jede Fitfunktion (und alle weiteren Module) eindeutig ist. Ein Ansatz, dies zu gewährleisten, könnte etwa sein, Identifier der Form FIT*ii**nnn* zu benutzen, wobei *ii* für die Initialen des Autors und *nnn* für eine fortlaufende Nummer stehen. Benutzen zwei Module denselben Identifier, so kann mittels INIT nur eines von beiden geladen werden; das andere ist niemals ansprechbar. Gleiches gilt, wenn zwei Fitfunktionen denselben Identifier verwenden.

Fitfunktionen können entweder zusammen mit den Modulen im Verzeichnis MODULES platziert werden oder (ab FIT Version 1.50) in einem eigenen Verzeichnis namens FITFUNCTIONS abgespeichert werden.

Compilierte Fitfunktionen

Compilierte Funktionen werden als DLL Bibliothek erstellt und abgespeichert. Sie werden vom FIT Modul erkannt, wenn sie bestimmte Funktionen und Prozeduren enthalten. Listing A.2 gibt ein Beispiel für eine compilierte Fitfunktion⁶⁰.

```
1  LIBRARY TestFitCurieweiss;
2
3  TYPE STRING8 = STRING[8];
4
5  CONST
6    infModuleName = 'FITTEST';
7    // Der Modulname ist im Prinzip beliebig, muss jedoch fuer jede
8    // Funktion eindeutig sein. Zur Abgrenzung gegen "normale" Module
9    // empfiehlt sich der Namensbeginn "FIT". Eigene Formeln koennten
10   // beispielsweise mit "FITiinnn" benannt werden, wobei "ii" fuer
11   // die Initialen des Autors und "nnn" fuer eine fortlaufende
12   // Nummer stehen.
13   infDeviceClass = 'FITFUNC';
14   // Die Klasse spielt fuer Fitfunktionen eigentlich keine Rolle.
15   // Sie koennen aber beispielsweise in der Klasse "FITFUNC"
16   // gruppiert werden.
17   infAddressing = 0;
18   infModuleInfo = 'ID=' + infModuleName + ';HIDDEN=TRUE;';
19   // Die Angabe "HIDDEN=TRUE" wird dem "Load module wizard" spaeter
20   // mitteilen, dass das Modul nicht oeffentlich gelistet werden
21   // soll. Es wird aber im Fit-Modul selbst natuerlich zur Auswahl
```

⁶⁰ Kommen andere Programmiersprachen als *Borland Delphi*, wie z.B. *C++*, zum Einsatz, so ist darauf zu achten, dass alle Funktions- und Prozedur-Aufrufe die Aufrufkonvention REGISTER besitzen.


```
22 // angeboten.
23
24 CONST
25   FunctionName = 'TEST: Curie-weiss'; // Der Name der Fitfunktion...
26   FunctionDescr = 'Curie-weiss-Law [y = c/(x-theta)]'; // ...und ein beschreibender Text
27   ParamName: ARRAY[1..2] OF STRING = ('c', 'theta'); // Dies sind die Namen der
   Verwendeten Parameter...
28   ParamDescr: ARRAY[1..2] OF STRING = ('Paramagnetic moment', 'Curie-weiss-Temperature')
   ; // ...und die zugehoerigen beschreibenden Texte.
29
30 VAR
31   PExitProc: POINTER;
32   ParamValue: ARRAY[1..2] OF EXTENDED; // In diesem Array werden die jeweils aktuellen
   Parameterwerte zwischen gespeichert.
33
34 FUNCTION GetID: String8; BEGIN Result := infModuleName; END;
35
36 FUNCTION GetDeviceType: String8; BEGIN Result := infDeviceClass; END;
37
38 PROCEDURE GetModuleInfo2 (LibraryID: STRING8; VAR InfoData: PCHAR; VAR Status: INTEGER);
39   BEGIN InfoData := PChar (infModuleInfo); Status := 0; END;
40
41 FUNCTION RequireAddressing: INTEGER; BEGIN Result := infAddressing; END;
42
43 PROCEDURE Done; BEGIN END;
44
45 PROCEDURE ExitDLL;
46   BEGIN ExitProc := PExitProc; Done; END;
47
48 PROCEDURE InitializeInstrument (InitData: POINTER; VAR Status: INTEGER);
49   VAR i: INTEGER;
50   BEGIN
51     Status := 14;
52     // Die Rueckgabe eines Statuswerts <> 0 verhindert, dass die Fit-
53     // funktion im MeasurementCommander direkt geladen werden kann
54     // (wo sie keinen Sinn macht).
55     FOR i := Low (ParamValue) TO High (ParamValue) DO ParamValue[i] := 0;
56   END;
57
58 FUNCTION IsFitFunction: BOOLEAN;
59   // Wichtig! Diese Funktion teilt dem Modul FIT mit, dass es sich bei dieser Library um
   eine Fitfunktion handelt.
60   BEGIN Result := TRUE; END;
61
62 FUNCTION GetNumParameters: INTEGER;
63   // Teilt dem Modul FIT die Anzahl der Parameter dieser Funktion mit.
64   BEGIN Result := Length (ParamName); END;
65
66 FUNCTION GetParameterName (ParamIdx: INTEGER): PCHAR;
67   // Ueber diese Funktion kann das Modul FIT die Namen der Parameter abrufen.
68   BEGIN IF (ParamIdx >= Low (ParamName)) AND (ParamIdx <= High (ParamName)) THEN Result
   := PChar (ParamName[ParamIdx]) ELSE Result := NIL; END;
69
70 FUNCTION GetParameterDescription (ParamIdx: INTEGER): PCHAR;
71   // Ueber diese Funktion kann das Modul FIT die Beschreibungen der Parameter abrufen.
72   BEGIN IF (ParamIdx >= Low (ParamDescr)) AND (ParamIdx <= High (ParamDescr)) THEN
   Result := PChar (ParamDescr[ParamIdx]) ELSE Result := NIL; END;
```

```
73
74 FUNCTION GetParameterValue (ParamIdx: INTEGER): EXTENDED;
75 // Ueber diese Funktion kann das Modul FIT die aktuellen Werte der Parameter abrufen.
76 BEGIN IF (ParamIdx >= Low (ParamValue)) AND (ParamIdx <= High (ParamValue)) THEN
      Result := ParamValue[ParamIdx] ELSE Result := 0; END;
77
78 PROCEDURE SetParameterValue (ParamIdx: INTEGER; Value: EXTENDED);
79 // Ueber diese Funktion kann das Modul FIT neue Werte der Parameter setzen.
80 BEGIN IF (ParamIdx >= Low (ParamValue)) AND (ParamIdx <= High (ParamValue)) THEN
      ParamValue[ParamIdx] := Value; END;
81
82 FUNCTION GetFitFunctionName: PCHAR;
83 // Hier wird dem Modul FIT der Name der Fitfunktion zurueck geliefert.
84 BEGIN Result := FunctionName; END;
85
86 FUNCTION GetFitFunctionDescription: PCHAR;
87 // Hier wird dem Modul FIT die Beschreibung der Fitfunktion zurueck geliefert.
88 BEGIN Result := FunctionDescr; END;
89
90 FUNCTION GetFunctionValue (xValue: EXTENDED): EXTENDED;
91 // An dieser Stelle wird der eigentliche Funktionswert berechnet. Der Funktion wird
    der gewuenschte x-Wert uebergeben; sie muss den zugehoerigen y-Wert zurueck
    liefern. Bei kritischen Aktionen (wie der Division im Beispiel) sollten Fehler
    vermieden werden. Diese Funktion liefert hier den Wert "0" zurueck, wenn eine
    Division durch Null vorliegt.
92 BEGIN IF (xValue = ParamValue[2]) THEN Result := 0 ELSE Result := ParamValue[1] / (
    xValue - ParamValue[2]); END;
93
94 EXPORTS GetID, GetDeviceType, GetModuleInfo2, InitializeInstrument, RequireAddressing,
    IsFitFunction, GetNumParameters, GetParameterName, GetParameterDescription,
    GetParameterValue, SetParameterValue, GetFunctionValue, GetFitFunctionName,
    GetFitFunctionDescription;
95
96 BEGIN PExitProc := ExitProc; ExitProc := @ExitDLL; END.
```

Listing A.2: Programmierung eigener Fitformeln. Das Beispiel zeigt den Code, der nötig ist, um dem Modul FIT einen Curie-Weiss-Fit $y = c/(x - \theta)$ hinzuzufügen.

Interpretierte Fitfunktionen

Das nachfolgende Listing A.3 zeigt den Aufbau einer interpretierten Fitfunktion. Dabei handelt es sich um einfache Textdateien, die mit der Endung FFN abgespeichert werden.

```
1 [NLCF.Description]
2 ID=NLCFDYS1
3 Name=ESR: Dyson line
4 Description=Asymmetric Lorentzian line
5
6 [NLCF.Function]
7 Expression=a*(alpha*((x-hres)^2+dh^2)-2*(dh+alpha*(x-hres))*(x-hres))/((x-hres)^2+dh^2)
    ^2
```

```
8
9 [NLCF.parameter1]
10 Name=a
11 Description=Amplitude
12
13 [NLCF.Parameter2]
14 Name=alpha
15 Description=dispersion/absorption ratio
16 LimitMin=1
17 LimitMax=1
18 MinValue=-1
19 MaxValue=1
20
21 [NLCF.Parameter3]
22 Name=dH
23 Description=HWHM linewidth
24
25 [NLCF.Parameter4]
26 Name=HRes
27 Description=Resonance field position
28
29 [NLCF.Additional1]
30 Name=Int
31 Description=Intensity
32 Expression=a*sqrt(1+alpha^2)
33
34 [NLCF.Additional2]
35 Name=g
36 Description=g value
37 Expression=6.6262e-34*mwfrequency/9.27401e-24/(hres/10000)
38
39 [NLCF.Additional3]
40 Name=f
41 Description=MW frequency
42 Expression=MWFrequency
43
44 [NLCF.Special1]
45 Name=MWFrequency
```

Listing A.3: Beispiel für eine Benutzer definierte Fitfunktion im *.FFN Format. Die definierte Funktion entspricht einer Dyson förmigen ESR Linie (Ableitung).

Obwohl das Beispiel weitgehend selbsterklärend sein dürfte, sollen hier einige Anmerkungen dazu gemacht werden. Für jede Fitfunktion sind die Abschnitte [NLCF.Description] und [NLCF.Function] obligatorisch. Sie enthalten Namen und Beschreibung (Zeilen 3 und 4) der Funktion, sowie ihre mathematische Definition (Zeile 7). Für den Identifier (Zeile 2) gilt die zuvor angesprochene Eindeutigkeit. Seine Länge ist auf acht Zeichen beschränkt.

Jeder Parameter, der in der Definition der Fitfunktion auftritt, muss in einem eigenen Abschnitt [NLCF.Parameter n] definiert werden. Die Zählung von n beginnt mit $n = 1$ und hat lückenlos bis zur Gesamtzahl an Parametern zu erfolgen. Als Beispiel

soll Abschnitt [NLCF.Parameter2] dienen, da er alle Möglichkeiten ausnutzt. Name und Description bestimmen den Namen und die Beschreibung des Parameters. Der Name muss dabei in seiner Schreibweise mit der Verwendung in der Funktionsdefinition übereinstimmen. LimitMin=1 gibt an, dass standardmäßig eine Bereichsbegrenzung für diesen Parameter aktiv ist, die vom Benutzer nach Bedarf deaktiviert werden kann. Ist LimitMin=1 gesetzt, so gibt MinValue=x den tatsächlichen Wert des unteren Limits an (hier: -1). Soll keine Beschränkung erfolgen, so kann LimitMin=0 eingetragen (oder die LimitMin Zeile ganz weg gelassen) werden. Analoges gilt für LimitMax und MaxValue. Im abgedruckten Beispiel gilt also $\alpha \in [-1 \dots 1]$.

Unabhängig von den Parameter-Abschnitten können [NLCF.Additional m] Abschnitte folgen, die in ihrer Anzahl beliebig sein können, aber ebenfalls ab $m = 1$ gezählt werden. Jeder NLCF.Additional Abschnitt kann ein zusätzliches Rechenergebnis zurück liefern, wie etwa Produkt oder Summe einzelner Parameter. Im Beispiel werden die Intensität der Linie, ihr g -Wert und die Mikrowellen-Frequenz als Zusatz-Ergebnisse ausgegeben. Besonderes Augenmerk sei auf die Variable MWFrequency gelegt. Bei ihr handelt es sich um keinen vorkommenden Parameter, weswegen sie als Special deklariert werden muss (Zeilen 44 und 45). Sie kann dadurch verwendet werden; ihr Wert wird allerdings vom Modul MATH verwaltet und auch von dort abgefragt. Es handelt sich sozusagen um einen Link auf eine mathematische Variable, die von MATH verwaltet wird. Sie kann beispielsweise über den Befehl SETVARIABLE MWFREQUENCY 9.5E9 gesetzt werden⁶¹. Wie immer beginnt die Zählung von NLCF.Special Abschnitten mit 1 und verläuft fortlaufend.

A.6.5.5. Funktionsweise

Zum Abschluss der Vorstellung des FIT Moduls soll noch der mathematische Hintergrund einer Fit Routine erläutert werden: FIT arbeitet auf beliebigen analytischen Funktionen $f : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$, die jedem $x \in \mathbb{R}$ ein eindeutiges $y \in \mathbb{R}$ zuordnen und dabei von $p \in \mathbb{N}$ Parametern (a_1, a_2, \dots, a_p) abhängen. Letztere bilden den *Parametervektor* $\vec{a} = (a_1, a_2, \dots, a_p)^\top \in \mathbb{R}^p$.

Sei zunächst

$$\mathbf{ID} = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\} \in \mathbb{R}^2 \quad (97)$$

die Menge aller Datenpunkte, wobei $n \geq p$ sein muss. Dann sind durch

$$r_i(\vec{a}) = f(x_i, \vec{a}) - y_i : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R} \quad (98)$$

⁶¹ Hinweis: Der Import von *Bruker*[®] Dateien über das Modul BRUKER setzt diese Variable automatisch.

Residuumsfunktionen r_i definiert, die nur von den p Parametern abhängen. Sie bilden den Residuumsvektor $\vec{r}(\vec{a}) = (r_1(\vec{a}), r_2(\vec{a}), \dots, r_n(\vec{a}))^\top \in \mathbb{R}^n$.

Um eine möglichst optimale Anpassung von f an die Daten \mathbf{D} zu finden, muss die Summe der quadratischen Abweichung der Fehler minimiert werden, d.h. es ist derjenige Parametervektor \vec{a}^* zu suchen, für den die Funktion

$$R(\vec{a}) = R(a_1, a_2, \dots, a_p) = \frac{1}{2} \|\vec{r}(\vec{a})\|^2 = \frac{1}{2} (\vec{r}(\vec{a}))^\top \vec{r}(\vec{a}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n r_i^2(\vec{a}) \quad (99)$$

minimal wird⁶². Diese Funktion heisst *Ziel-* oder *Kostenfunktion*. Ihr Minimum stellt einen stationären Punkt dar, an dem

$$\vec{R}'(\vec{a}^*) = \vec{\nabla}_{\vec{a}} R(\vec{a}^*) = 0 \quad (100)$$

gilt⁶³. Aus der Definition von $R(\vec{a})$ folgt

$$\begin{aligned} \vec{R}'(\vec{a}) &= \begin{pmatrix} \frac{\partial R}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial R}{\partial a_p} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial a_1} \sum_{i=1}^n r_i(\vec{a})^2 \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial a_p} \sum_{i=1}^n r_i(\vec{a})^2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n 2 \cdot r_i(\vec{a}) \cdot \frac{\partial r_i(\vec{a})}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n 2 \cdot r_i(\vec{a}) \cdot \frac{\partial r_i(\vec{a})}{\partial a_p} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial r_1(\vec{a})}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial r_n(\vec{a})}{\partial a_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial r_1(\vec{a})}{\partial a_p} & \dots & \frac{\partial r_n(\vec{a})}{\partial a_p} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1(\vec{a}) \\ \vdots \\ r_n(\vec{a}) \end{pmatrix} \\ &= \vec{J}(\vec{a})^\top \cdot \vec{r}(\vec{a}) \quad . \end{aligned} \quad (101)$$

⁶² Der Faktor $1/2$ beeinflusst den Minimierungsprozess nicht. Er vereinfacht aber spätere Rechnungen.

⁶³ Um diesen stationären Punkt tatsächlich als *Minimum* zu identifizieren, muss darüber hinaus die *Hesse-Matrix*, d.h. die Matrix der partiellen zweiten Ableitungen nach \vec{a} , *positiv definit* sein.

Die *Jacobi-Matrix* $(\vec{J}(\vec{a}))_{ij} = \frac{\partial r_i(\vec{a})}{\partial a_j}$ verbindet also die Residuumsfunktionen mit dem Gradienten der Zielfunktion $R(\vec{a})$.

Sofern $\vec{r}(\vec{a})$ zweifach stetig differenzierbar ist (was der Fall ist, sofern f zweifach stetig differenzierbar ist), lässt sich eine *Taylor-Entwicklung*

$$\vec{r}(\vec{a} + \vec{h}) = \vec{r}(\vec{a}) + \vec{J}(\vec{a}) \vec{h} + O(\|\vec{h}\|^2) \equiv \vec{l}(\vec{h}) \quad (102)$$

durchführen. Der Funktionswert $\vec{r}(\vec{a} + \vec{h})$ wird also durch seine lineare Approximation ersetzt. Setzt man dies in die Definition (99) von $R(\vec{a})$ ein, so erhält man⁶⁴

$$\begin{aligned} L(\vec{h}) &\equiv R(\vec{a} + \vec{h}) = \frac{1}{2} (\vec{l}(\vec{h}))^\top \vec{l}(\vec{h}) \\ &= \frac{1}{2} (\vec{r}(\vec{a} + \vec{h}))^\top \vec{r}(\vec{a} + \vec{h}) \\ &= \frac{1}{2} (\vec{r} + \vec{J}\vec{h})^\top (\vec{r} + \vec{J}\vec{h}) \\ &= \frac{1}{2} \vec{r}^\top \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{r}^\top \vec{J}\vec{h} + \frac{1}{2} (\vec{J}\vec{h})^\top \vec{r} + \frac{1}{2} (\vec{J}\vec{h})^\top \vec{J}\vec{h} \\ &= \frac{1}{2} \vec{r}^\top \vec{r} + \vec{h}^\top \vec{J}^\top \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{h}^\top \vec{J}^\top \vec{J}\vec{h} \\ &= R(\vec{a}) + \vec{h}^\top \vec{J}^\top \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{h}^\top \vec{J}^\top \vec{J}\vec{h} \end{aligned} \quad (103)$$

(wobei hier verkürzend $\vec{r} \equiv \vec{r}(\vec{a})$ und $\vec{J} \equiv \vec{J}(\vec{a})$ definiert wurden). Daraus folgt (durch Ableiten nach \vec{h})

$$\vec{L}'(\vec{h}) = \vec{J}^\top \vec{r} + \vec{J}^\top \vec{J}\vec{h} \quad (104)$$

$$\vec{L}''(\vec{h}) = \vec{J}^\top \vec{J} \quad (105)$$

Die Hesse-Matrix \vec{L}'' hängt dabei nicht von \vec{h} ab. Damit ist auch ihre Definitheit unabhängig von einem konkreten Ergebnis für \vec{h} . Es lässt sich zeigen [42], dass die Hesse-Matrix symmetrisch und positiv definit ist, falls \vec{J} maximalen Rang besitzt. Damit ist eine gefundene Lösung für \vec{h} automatisch ein Minimum.

Die Idee numerischer Minimierungsverfahren ist nun, nicht die Zielfunktion direkt, sondern die lineare Approximation zu minimieren. Der grundlegende Algorithmus ist dabei das *Gauss-Newton-Verfahren*, auf dem andere Algorithmen — wie der *Levenberg-Marquardt-Algorithmus* — aufbauen. Es arbeitet wie folgt:

⁶⁴ Man beachte dabei, dass $(\vec{A}\vec{B})^\top = \vec{B}^\top \vec{A}^\top$ gilt. Ausserdem ist $R^\top = R$ wegen $R \in \mathbb{R}$.

1. Wähle einen (im Prinzip beliebigen) Startvektor \vec{a}_0 für die Parameter. In vielen Fällen genügt bereits die Wahl $\vec{a}_0 = (1, 1, \dots, 1)^\top$.
2. Für den aktuellen Parametervektor \vec{a}_i , berechne den zugehörigen Vektor \vec{r} , die Jacobi-Matrix \vec{J} , sowie die inverse Matrix von $\vec{J}^\top \vec{J}$.
3. Finde das Minimum der linearen Approximation durch den aktuellen Vektor \vec{a}_i , d.h. löse (104) mit $\vec{L}'(\vec{h}) = 0$. Hieraus errechnet sich ein Schrittvektor $\vec{h}_{\text{GN}} = -(\vec{J}^\top \vec{J})^{-1} \vec{J}^\top \vec{r}$.
4. Verbessere die Approximation, indem als neuer Parametervektor $\vec{a}_{i+1} = \vec{a}_i + \vec{h}_{\text{GN}}$ gewählt wird.
5. Wiederhole so lange ab Schritt 2, bis $\vec{h} = 0$ ist. In diesem Fall ist wegen $\vec{L}'(0) = \vec{R}'(\vec{a}) = 0$ (vergleiche (104) mit (101)) ein Minimum von $R(\vec{a})$ gefunden. Der Parametervektor $\vec{a}^* \equiv \vec{a}$ löst das Minimierungsproblem.

Der *Levenberg-Marquardt-Algorithmus* stellt eine Weiterentwicklung des Gauss-Newton-Verfahrens dar. Er unterscheidet sich von letzterem, indem in Schritt 3 ein Dämpfungsparameter $\mu \geq 0$ eingeführt wird:

$$\vec{h}_{\text{LM}} = -(\vec{J}^\top \vec{J} + \mu \text{id})^{-1} \vec{J}^\top \vec{r} \quad (106)$$

Wiederum sei verkürzend $\vec{J} = \vec{J}(\vec{a})$ und $\vec{r} = \vec{r}(\vec{a})$. Der Dämpfungsparameter greift in mehrfacher Hinsicht in den Algorithmus ein:

- Ist $\vec{J}^\top \vec{J}$ positiv definit, so gilt dies auch für $\vec{J}^\top \vec{J} + \mu \text{id}$ für alle $\mu > 0$. Dadurch bleibt die Suche in Richtung des Minimums hin gewährleistet.
- Für große Werte von μ gilt $\vec{h}_{\text{LM}} \simeq -\vec{J}^\top \vec{r} / \mu$, was auf Grund von Gleichung (101) mit $\vec{h}_{\text{LM}} \simeq -\vec{R}'(\vec{a}) / \mu$ identisch ist. Es handelt sich also um eine kurze Iteration in Richtung des steilsten Abfalls und eignet sich somit gut, wenn die aktuelle Iteration weit von der Lösung entfernt ist.
- Ist $\mu \approx 0$, so stimmt die Levenberg-Marquardt-Iteration mit der des Gauss-Newton-Verfahrens überein.

Der Dämpfungsparameter wird während der Iterationen vom Algorithmus selbst modifiziert. Für diesen Zweck eignet sich beispielsweise die Güte

$$\rho = \frac{R(\vec{a}) - R(\vec{a} + \vec{h}_{\text{LM}})}{L(\vec{0}) - L(\vec{h}_{\text{LM}})} \quad (107)$$

Ist der Wert von ρ groß (etwa größer als 0.75), dann kann μ (z.B. auf ein Drittel)

reduziert werden, weil $L(\vec{h}_{\text{LM}})$ bereits eine gute Approximation für $R(\vec{a} + \vec{h}_{\text{LM}})$ darstellt. Dadurch ist die nächste Iteration näher am Gauss-Newton-Verfahren. Auf der anderen Seite kann μ verdoppelt werden, wenn ρ sehr klein oder negativ ist ($\rho < 0.25$). Dann ist $L(\vec{h}_{\text{LM}})$ eine schlechte Approximation. In allen anderen Fällen wird der Wert von μ beibehalten.

Für weiter führende Erklärungen zum Levenberg-Marquardt-Algorithmus sei auf [42] verwiesen.

B. Rechnungen zur ESR

B.1. Bestimmung der Bewegungsgleichung für die Transversal-Komponenten der Magnetisierung

Sei zunächst das magnetische Gesamtfeld durch

$$\vec{H}_{\pm} = \begin{pmatrix} h_0 \cos(\pm \omega t) \\ h_0 \sin(\pm \omega t) \\ H \end{pmatrix}$$

gegeben (zirkular polarisierte Anregung). Ausgehend von der (modifizierten) Bloch-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\gamma_0 (\vec{M} \times \vec{H}_{\pm}) - \frac{1}{T_{1,2}} \left[\vec{M} - \chi_0 \begin{pmatrix} \kappa h_0 \cos(\omega t) \\ \pm \kappa h_0 \sin(\omega t) \\ H \end{pmatrix} \right]$$

folgt dann

$$\begin{aligned} \dot{M}_{\pm} &= \frac{d}{dt} (M_x \pm i M_y) \\ &= -\gamma_0 M_y H_z + \gamma_0 M_z H_y - M_x/T_2 + \chi_0 \kappa h_0 \cos(\omega t)/T_2 \pm \\ &\quad \pm i \cdot [-\gamma_0 M_z H_x + \gamma_0 M_x H_z - M_y/T_2 \pm \chi_0 \kappa h_0 \sin(\omega t)/T_2] \\ &= -\gamma_0 M_y H \pm \gamma_0 \chi_0 H h_0 \sin(\omega t) - M_x/T_2 + \chi_0 \kappa h_0 \cos(\omega t)/T_2 \pm \\ &\quad \pm i \cdot [-\gamma_0 \chi_0 H h_0 \cos(\omega t) + \gamma_0 M_x H - M_y/T_2 \pm \chi_0 \kappa h_0 \sin(\omega t)/T_2] \\ &= -\gamma_0 H \underbrace{(M_y \mp i M_x)}_{\mp i M_{\pm}} - \underbrace{(M_x \pm i M_y)}_{M_{\pm}}/T_2 \pm \gamma_0 \chi_0 H h_0 \underbrace{(\sin(\omega t) - i \cos(\omega t))}_{-i \exp(i \omega t)} + \\ &\quad + \chi_0 \kappa h_0 \underbrace{(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t))}_{\exp(i \omega t)}/T_2 \\ &= M_{\pm} \cdot (\pm i \gamma_0 H - 1/T_2) - \chi_0 h_0 \exp(i \omega t) \cdot (-\kappa/T_2 \pm i \gamma_0 H) \end{aligned}$$

(was zu zeigen war).

B.2. Berechnung der dynamischen Suszeptibilität

Ausgehend von

$$\dot{M}_{\pm} = M_{\pm} \cdot (\pm i \gamma_0 H - 1/T_2) - \chi_0 h_0 \exp(i \omega t) \cdot (-\kappa/T_2 \pm i \gamma_0 H)$$

und dem Ansatz

$$M_{\pm} = \chi_{\pm}(\omega) h_0 \exp(i \omega t)$$

folgt durch Einsetzen:

$$i \omega h_0 \chi_{\pm}(\omega) \exp(i \omega t) = \chi_{\pm}(\omega) h_0 \exp(i \omega t) \cdot (\pm i \gamma_0 H - 1/T_2) - \chi_0 h_0 \exp(i \omega t) \cdot (-\kappa/T_2 \pm i \gamma_0 H)$$

Damit lässt sich $\chi_{\pm}(\omega)$ berechnen:

$$\begin{aligned} \chi_{\pm}(\omega) &= \frac{\chi_0 (\kappa/T_2 \mp i \gamma_0 H)}{i \omega \mp i \gamma_0 H + 1/T_2} \\ &= \frac{\chi_0 (\kappa/T_2 \mp i \gamma_0 H)}{1/T_2 + i (\omega \mp \gamma_0 H)} \cdot \frac{1/T_2 - i (\omega \mp \gamma_0 H)}{1/T_2 - i (\omega \mp \gamma_0 H)} \\ &= \chi_0 \cdot \frac{\kappa/T_2^2 \mp \gamma_0 H (\omega \mp \gamma_0 H) \pm i [-\gamma_0 H/T_2 \mp \kappa (\omega \mp \gamma_0 H)/T_2]}{1/T_2^2 + (\omega \mp \gamma_0 H)^2} \\ &= \chi_0 \cdot \left[\frac{\kappa/T_2^2 + \gamma_0 H (\gamma_0 H \mp \omega)}{1/T_2^2 + (\omega \mp \gamma_0 H)^2} \pm i \cdot \frac{1}{T_2} \cdot \frac{(\kappa - 1) \gamma_0 H \mp \kappa \omega}{1/T_2^2 + (\omega \mp \gamma_0 H)^2} \right] \\ &\equiv \chi'_{\pm}(\omega) \pm i \chi''_{\pm}(\omega) \end{aligned}$$

(was zu zeigen war).

B.3. Berechnung der Intensität

Zur Berechnung der Intensität seien zunächst folgende Integrale gegeben:

$$\begin{aligned}
\Upsilon_{0\pm} &:= \int \frac{1}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} \pm H)^2} dH \\
&= \frac{1}{\Delta H} \cdot \arctan \left(\frac{H \pm H_{\text{res}}}{\Delta H} \right) \\
\Upsilon_{1\pm} &:= \int \frac{H}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} \pm H)^2} dH \\
&= \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} \pm H)^2 \right) \mp H_{\text{res}} \cdot \Upsilon_{0\pm} \\
\Upsilon_{2\pm} &:= \int \frac{H^2}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} \pm H)^2} dH \\
&= H \mp H_{\text{res}} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} \pm H)^2 \right) + (H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2) \cdot \Upsilon_{0\pm}
\end{aligned}$$

Dabei gilt offensichtlich im Speziellen

$$\begin{aligned}
[\Upsilon_{0-} + \Upsilon_{0+}]_0^\infty &= \left[\frac{1}{\Delta H} \cdot \arctan \left(\frac{H - H_{\text{res}}}{\Delta H} \right) + \frac{1}{\Delta H} \cdot \arctan \left(\frac{H + H_{\text{res}}}{\Delta H} \right) \right]_0^\infty \\
&= \frac{\pi}{\Delta H} \\
[\Upsilon_{1-} - \Upsilon_{1+}]_0^\infty &= \left[\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2 \right) + H_{\text{res}} \cdot \Upsilon_{0-} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2 \right) + H_{\text{res}} \cdot \Upsilon_{0+} \right]_0^\infty \\
&= \left[\frac{1}{2} \cdot \ln \frac{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right]_0^\infty + H_{\text{res}} \cdot [\Upsilon_{0-} + \Upsilon_{0+}]_0^\infty \\
&= \pi \cdot \frac{H_{\text{res}}}{\Delta H} \\
[\Upsilon_{2-} + \Upsilon_{2+}]_0^\infty &= \left[H + H_{\text{res}} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2 \right) + (H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2) \cdot \Upsilon_{0-} + \right. \\
&\quad \left. + H - H_{\text{res}} \cdot \ln \left(\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2 \right) + (H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2) \cdot \Upsilon_{0+} \right]_0^\infty \\
&= [2H]_0^\infty + H_{\text{res}} \cdot \left[\ln \frac{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right]_0^\infty + \\
&\quad + (H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2) \cdot [\Upsilon_{0-} + \Upsilon_{0+}]_0^\infty \\
&= [2H]_0^\infty + \pi \cdot \frac{H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2}{\Delta H}
\end{aligned}$$

Dann ist

$$\begin{aligned}
 \Gamma &:= \int_0^{\infty} \chi''_{xx}(H) - \alpha (\chi'_{xx}(H) - \chi_0) dH \\
 \frac{2\Gamma}{\chi_0} &= \int_0^{\infty} \left[2\alpha + \frac{(\kappa-1) H \Delta H - \kappa H_{\text{res}} \Delta H - \alpha \kappa \Delta H^2 - \alpha H (H - H_{\text{res}})}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} - H)^2} + \right. \\
 &= \left. + \frac{-(\kappa-1) H \Delta H - \kappa H_{\text{res}} \Delta H - \alpha \kappa \Delta H^2 - \alpha H (H + H_{\text{res}})}{\Delta H^2 + (H_{\text{res}} + H)^2} \right] dH \\
 &= [2\alpha H]_0^{\infty} - \alpha \cdot [\Upsilon_{2-} + \Upsilon_{2+}]_0^{\infty} + ((\kappa-1) \Delta H + \alpha H_{\text{res}}) \cdot [\Upsilon_{1-} - \Upsilon_{1+}]_0^{\infty} - \\
 &\quad - \kappa \Delta H (H_{\text{res}} + \alpha \Delta H) \cdot [\Upsilon_{0-} + \Upsilon_{0+}]_0^{\infty} \\
 &= [2\alpha H]_0^{\infty} - \alpha \cdot [2H]_0^{\infty} - \alpha \pi \frac{H_{\text{res}}^2 - \Delta H^2}{\Delta H} + ((\kappa-1) \Delta H + \alpha H_{\text{res}}) \cdot \pi \cdot \frac{H_{\text{res}}}{\Delta H} - \\
 &\quad - \kappa \Delta H (H_{\text{res}} + \alpha \Delta H) \cdot \frac{\pi}{\Delta H} \\
 &= -\pi (H_{\text{res}} + \alpha \Delta H (\kappa-1))
 \end{aligned}$$

Damit folgt schließlich für die ESR-Intensität

$$\begin{aligned}
 I_{\text{ESR}} &= \int_0^{\infty} P_{\text{abs}}(H) dH \\
 &= -\mu_0 h_0^2 V \gamma_0 H_{\text{res}} \int_0^{\infty} \chi''_{xx}(H) - \alpha (\chi'_{xx}(H) - \chi_0) dH \\
 &= \frac{\pi}{2} \mu_0 h_0^2 V \gamma_0 H_{\text{res}} (H_{\text{res}} + \alpha \Delta H (\kappa-1)) \cdot \chi_0
 \end{aligned}$$

C. Einheitensysteme

Das Internationale Einheitensystem⁶⁵ wurde 1954 beschlossen. Es definiert sieben Basisgrößen⁶⁶, aus denen sich alle abgeleiteten Einheiten ergeben. Es wurde in Deutschland 1969 als gesetzliches Einheitensystem übernommen. Diese Arbeit richtet sich daher grundsätzlich nach dem SI-Einheitensystem. Da jedoch ein Großteil an Publikationen und Lehrbüchern auch heutzutage noch elektromagnetische Einheiten anderer Einheitensysteme verwendet, gibt dieser Anhang Umrechnungen der Einheiten an.

C.1. Definition elektromagnetischer Einheiten

Die elektromagnetischen Einheiten ergeben sich durch geeignete Wahl der Constanten in folgenden drei Zusammenhängen: dem *Coulomb-Gesetz*

$$F = k_1 \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad , \quad (108)$$

das die Kraft F zwischen zwei Punkt förmigen Ladungen Q_1 und Q_2 im Abstand r beschreibt, dem *Ampère'schen Gesetz*

$$F = k_2 \cdot \frac{2 I_1 I_2}{d} \quad , \quad (109)$$

das die Kraft beschreibt, die zwei parallele Leiter im Abstand d , in denen die elektrischen Ströme I_1 bzw. I_2 fließen, aufeinander ausüben, und dem *Faraday'schen Induktionsgesetz*

$$\text{rot} \vec{E} = -k_3 \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad , \quad (110)$$

das beschreibt, wie die zeitliche Änderung eines Magnetfelds \vec{B} ein elektrisches Feld \vec{E} hervor ruft. In diesen Gleichungen sind k_1 und k_2 voneinander abhängig; es gilt $k_1/k_2 = c^2$,

⁶⁵ Système international d'unités; SI-System

⁶⁶ Länge (Meter), Masse (Kilogramm), Zeit (Sekunde), Stromstärke (Ampère), Thermodynamische Temperatur (Kelvin), Stoffmenge (Mol), Lichtstärke (Candela).

wobei c die Lichtgeschwindigkeit meint. Die Unterschiede der Einheitensysteme ergeben sich nun aus der (willkürlichen) Wahl von k_1 und k_3 .

Das Gauß'sche CGS-System wählt $k_1 = 1$, $k_2 = c^{-2}$ und $k_3 = c^{-1}$ und erreicht damit eine sehr einfache und symmetrische Form der Maxwell-Gleichungen.

Das SI-Einheitensystem definiert das *Ampère* als Basiseinheit:

1 A ist die Stärke eines constanten Stroms, der durch zwei parallele, geradlinige, unendlich lange und im Vakuum im Abstand von einem Meter voneinander angeordnete Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern pro Meter Leiterlänge die Kraft von $0.2\text{ }\mu\text{N}$ hervorruft [69].

Aus dieser Definition ergibt sich unmittelbar aus Gleichung (109), dass $k_2 = 0.1 \cdot 10^{-6} \text{N/A}^2$ sein muss. Dadurch ist auch k_1 auf $k_2 c^2 \approx 8.988 \cdot 10^9 \text{Nm}^2/\text{A}^2 \text{sec}^2$ festgelegt. Diese beiden Constanten werden nicht direkt verwendet; es werden vielmehr die *magnetische Feldconstante* $\mu_0 = 4\pi k_2$ und die *elektrische Feldconstante* $\epsilon_0 = 1/(4\pi k_1) = 1/(\mu_0 c^2)$ definiert, die jeweils einen Faktor 4π enthalten. Er macht das Coulomb'sche Gesetz komplizierter, vereinfacht aber die Berechnung der Kapazität eines Plattenkondensators durch die Vorwegnahme einer Integration über den Raumwinkel [67]. Für die Constante k_3 wird schließlich $k_3 = 1$ gewählt.

C.2. Umrechnung zwischen Einheitensystemen

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die Umrechnung diverser physikalischer Größen vom SI- ins Gauß'sche Einheitensystem. Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr und ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Größe	Formelzeichen	SI-Einheit	CGS-Einheit
Masse	m	1 kg	10^3 g
Länge	l	1 m	10^2 cm
Zeit	t	1 sec	1 sec
Kraft	F	1 N	10^5 dyn
Energie	E	1 J	10^7 erg
Leistung	P	1 W	10^7 erg/sec

Tab. C.1: Umrechnungstabelle allgemeiner physikalischer Größen vom SI- ins Gauß'sche CGS-System. Lesebeispiel: 1 kg entspricht 1000 g.

Größe	Formelzeichen	SI-Einheit	CGS-Einheit
Magnetische Feldstärke	H	1 A/m	$4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe
Magnetische Flußdichte	B	1 T	10^4 G
Magnetisierung	M		
Volumen		1 A/m	10^{-3} emu/cm ³
Volumen ($4\pi M$)		1 A/m	$10^3/4\pi$ G
Masse		1 Am ² /kg	1 emu/g
Suszeptibilität	χ		
Volumen		1	$1/4\pi$ 1 (emu/cm ³)
Masse		1 m ³ /kg	$10^3/4\pi$ cm ³ /g (emu/g)
molar		1 m ³ /mol	$10^6/4\pi$ cm ³ /mol (emu/mol)
Magnetisches Moment	m	1 Am ²	10^3 emu (erg/G)
Magnetisches Dipolmoment	j	1 Wbm	$10^{10}/4\pi$ emu (erg/G)
Magnetischer Fluss	Φ	1 Wb	10^8 Mx
Induktivität	L	1 H	10^9 cm $10^5/c^2$ statH

Tab. C.2: Umrechnungstabelle magnetischer Größen vom SI- ins Gauß'sche CGS-System. Lesebeispiel: 1 A/m entspricht $4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe.

Größe	Formelzeichen	SI-Einheit	CGS-Einheit
Elektrische Stromstärke	I	1 A	$10c$ esu/sec
Elektrizitätsmenge (Ladung)	Q	1 C	$10c$ esu
Elektrische Spannung	U	1 V	$10^6/c$ statV
Elektrischer Widerstand	R	1 Ω	$10^5/c^2$ sec/cm
Elektrischer Leitwert	G	1 S	$c^2/10^5$ cm/sec
Elektrische Leitfähigkeit	σ	1 S/m	$c^2/10^7$ 1/sec
Kapazität	C	1 F	$c^2/10^5$ cm
Elektrische Feldstärke	E	1 V/m	$10^4/c$ statV/cm
Verschiebungsdichte	D	1 C/m ²	$4\pi c/10^3$ statV/cm

Tab. C.3: Umrechnungstabelle elektrischer Größen vom SI- ins Gauß'sche CGS-System.
Lesebeispiel: 1 A entspricht $10c$ esu/sec (etwa $3 \cdot 10^9$ esu/sec). Anmerkung:
Die Einheit 1 statV ist identisch mit 1 ergesu.

C.3. Constanten der Physik

Tabelle C.4 zeigt einen Auszug elementarer Naturkonstanten, wobei der Schwerpunkt auf solchen Constanten liegt, die für ESR Experimente nützlich sind.

Name	Formelzeichen	Wert	Einheit
Ruhemasse des Elektrons	m_e	$9.109389 \cdot 10^{-31}$	kg
Elementarladung	e	$1.6021773 \cdot 10^{-19}$	Asec
Planck'sches Wirkungsquant	h $\hbar = h/2\pi$	$6.62607 \cdot 10^{-34}$ $1.054572 \cdot 10^{-34}$	Jsec Jsec
Magnetische Feldconstante	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$ $1.256637 \cdot 10^{-6}$	Vsec/Am Vsec/Am
Elektrische Feldconstante	ϵ_0	$8.854188 \cdot 10^{-12}$	F/m
Bohr'sches Magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.27401 \cdot 10^{-24}$	J/T
Gyromagnetisches Verhältnis (Bahn; $g = 1$)	$\gamma = e/2m_e$ $\gamma_0 = \mu_0 e/2m_e$	$8.794 \cdot 10^{10}$ $1.1051 \cdot 10^5$	Asec/kg m/Asec
Gyromagnetisches Verhältnis (Spin; $g = 2$)	$\gamma = e/m_e$ $\gamma_0 = \mu_0 e/m_e$	$1.759 \cdot 10^{11}$ $2.2102 \cdot 10^5$	Asec/kg m/Asec
g -Faktor (Elektron)	g	2.0023193043	
Boltzmann-Constante	k_B	$1.380658 \cdot 10^{-23}$	J/K
Avogadro-Constante	N_A	$6.0221367 \cdot 10^{23}$	1/mol
Vakuum-Lichtgeschwindigkeit	c	$2.99792458 \cdot 10^8$	m/sec

Tab. C.4: Magnetische Constanten und wichtige Naturkonstanten in SI-Einheiten (ESR-relevanter Auszug).

Dank an...

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die — direkt oder indirekt — an dieser Arbeit beteiligt waren und mich unterstützt haben. Besonderer Dank geht an...

- Meinen Chef *Prof. Dr. Alois Loidl* für seine Unterstützung und seine Beiträge zu dieser Arbeit, für die Möglichkeit zur Mitarbeit an seinem Lehrstuhl, sowie für seine Geduld und Toleranz.
- *Prof. Dr. Armin Reller* für die spontane Zusage des Zweitgutachtens.
- Den weiteren Beteiligten der Prüfungskommission, *Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Höck*, *Prof. Dr. Bernd Stritzker* und *Priv.-Doz. Dr. Peter Lunkenheimer*, für ihre Ausdauer während der Absprache (und der täglichen Änderung) des Prüfungstermins.
- *Prof. Dr. Wolfram Heimbrod*t für das spannende Thema und die gute Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe "Halbleiterphysik" in Marburg.
- *Dr. habil. Peter Klar* für seinen unerschöpflichen Elan und seine fortwährende Motivation.
- *Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda* — kurz gesagt: für alles! Insbesondere dafür, diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht zu haben, seine Geduld und Ausdauer, stets Ergebnis reiche und lustige Diskussionen, die Organisation der Weihnachtsfeiern, ...
- *Dr. Felix Brieler* für die Herstellung der Proben und ihre chemische Charakterisierung.
- *Dr. Limei Klar* für optische Messungen an den MCM Proben.
- *Prof. Dr. Florian Gebhard* und dem European Graduate College Marburg (EGC) für die Aufnahme und Unterstützung als Graduate Student.
- *Prof. Dr. András Jánosy* für die Möglichkeit von Hochfeld-ESR-Messungen an seinem Lehrstuhl an der Technischen Universität in Budapest.
- *Prof. Dr. Peter Thomas* für die Organisation dieses Aufenthalts und einer schönen Wohnung im Stadtzentrum mit einer Haltestelle der Linien 4 und 6 direkt vor der Tür.
- *Dr. Shuangli Ye* dafür, dass sie es während dieser Zeit in der schönen zentrumsnahen Wohnung mit der Haltestelle vor der Tür mit mir ausgehalten hat.

- *Dr. Matthias Klemm* für die Durchführung der SEM Messungen und für die Möglichkeit zur Betreuung des Physikalischen Praktikums für Anfänger.
- *Dipl.-Ing. Dana Vieweg* und *Dipl.-Chem. Anna Pimenova* (Probenlabor) für die Durchführung von SQUID-Messungen.
- *Dr. Veronika Fritsch* für Hochfeld-Magnetisierungsmessungen.
- *Dr. Franz Mayr* für seine Hilfe bei der Erstellung chemischer Molekülstrukturen.
- *Dr. Yuhong Zhang* und *Dr. Anke Weidenkaff* für die Möglichkeit zur Mitarbeit am (Ti:Fe)O₂ Projekt.
- *Anny Skrobli*es für ihr Organisationstalent, etwa bei der Beschaffung von Fernleih-Artikeln, sowie für die tägliche Kaffeerunde.
- *Andreas Hoffmann*, Münster, der jederzeit freundlich und nett bereit war, Telefon-Support bei Linux-Problemen zu leisten.
- An dieser Stelle auch vielen Dank an *Ralf Utermann* für sein Engagement für ein stabiles Netz.
- *Dr. habil. Andrei Pimenov* für seine Ablenkungen zwischendurch ("Herr Kurzov ...").
- *Frau Eisenschmid* für ihre Unterstützung bei Bestellungen und Dienstreisen, ihren Einsatz zur Papier-Beschaffung, sowie für die netten morgendlichen Fahrten mit der Linie 3.
- *Microsoft*, das mich, wenn auch wohl ungewollt, zu L^AT_EX als Textsystem getrieben hat und dadurch viel Stress erspart hat. Als positiver Gegenpol zu WordTM sei dagegen der Internet Explorer lobend erwähnt.
- *Dipl.-Phys. Jens-Erik Weber* — leider verliess er uns Ende Januar 2004 in Richtung Tübingen, was zur Folge hatte, dass ich mit ihm nicht länger über die Vorteile von WindowsTM als Betriebssystem diskutieren konnte.
- *Sibylle Büchl* wünsche ich viel Erfolg für ihre Prüfung.
- *Dr. Jörg Sichelschmidt* für die freundliche Zusammenarbeit mit dem MPI Dresden in allen Angelegenheiten das ESR-Spektrometer betreffend.
- *Dipl.-Phys. Jan Wykhoff* für Anregungen und Verbesserungsvorschläge zu *MeasurementCommander*.
- *Andreas Loy*, *Markus Rothkegel*, *Errol Yazgac*, *Ines Ludwig*, sowie *Klaus Ludwig*

-
- dem Team von *vga-hp.de* — für die nette Zusammenarbeit und tägliche E-Mail-Korrespondenz. Auch wenn meine Abneigung gegen Combinos nicht immer auf Gegenliebe stiess ...
- *Dr. Christian Kegler* für seine optimistischen, aufmunternden Beiträge.
 - *Dr. Monika Heinrich* für ihre alljährlichen Kuchenhighlights.
 - Meinem Lieblingsaserbaidshaner und ehemaligem Mitbewohner *Dr. Zakir Seyidov* für die lustige Zeit.
 - *Dipl.-Phys. Robert Fichtl* für die netten Spielabende im *Café Viktor*.
 - Unseren Praktikantinnen *Daniela Rupp*, *Tais Gorkhover* und *Irina Paul* für ihre Unterstützung beim Aufbau des ESR Praktikumsversuchs.
 - Ferner natürlich an *Dr. Michael Nicklas*, *Dr. Joachim Deisenhofer*, *Dipl.-Phys. Dmitri Zakharov* und *Dr. Norbert Büttgen*, *Dr. Thorsten Hartmann* und dem Sommer 2003.
 - *Mr. Onion's Cocktailbar & Restaurant* und insbesondere der *Familie Karnstädt* — dabei ganz besonders deren netten asiatischen Koch, Herrn Lor — von der Kantine des *Landesamts für Umwelt*, ohne deren leckere Mittagessen so manches im Argen gelegen wäre. Dennoch auch ein Dankeschön an die *Mensa Universitätsstrasse* für ihre super leckere Schokocreme und natürlich der *Cafeteria* in Gebäude D2 für ihren exquisiten Kaffee!
 - Dem *Café Viktor* für die (fast) allwöchentliche Erfüllung der Spezialwünsche "Zwei hart gekochte Eier" oder "Spaghetti mit Butter und Parmesan".
 - Allen, die einen Beitrag zu einem perfekt ausgestatteten Schreibtisch und/oder zur Bürogestaltung geleistet haben, insb. den Firmen *Bürosystem KG Linke Büroeinrichtungen*, *Fujitsu-Siemens*, *Texas Instruments*, *Dehner*, *Storck*, *Hofgut* und *Kraft*. Die letzten drei davon haben mit ihren Grundnahrungsmitteln *Knoppers*, *"Fit" Milch* und *Kaba* immer wieder zur Überwindung des Tagestiefpunkts beigetragen.
 - 89.9 und 95.3 *Radio Wien* — Hits & Oldies: Danke für den musikalischen Background und den täglichen Energiepegel!
 - *Michaela Schaffrath* für die Begleitung durch das Jahr 2004 in Form ihres Kalenders.
 - Der *ProSiebenSat.1 Media AG* — insb. *sat.1*. Besonderer Dank dabei für "Verliebt in Berlin", das sich nach kürzester Zeit als tägliche Aufmunterung etabliert hat.
-

- Meinen Eltern für ihre Unterstützung.

sowie

- Allen, die an dieser Stelle nicht namentlich erwähnt sind und/oder sich vergessen fühlen.
- *Dipl.-Phys. Robert Wehn* für schöne Skifahrten, seine Geduld beim Schlepplift-Fahren, für sein Engagement bei sämtlichen technischen Angelegenheiten und seine Unterstützung bei der Behebung von Druck(er)-Problemen. Und für 3528 weiterer Kleinigkeiten ... Vielen Dank für die schöne Zeit!
- Meiner großen Liebe.

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Anderson and P. R. Weiss. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Reviews of Modern Physics*, 25(1):269–276, January 1953.
- [2] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. H. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I: Computations of nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373–380, 1951.
- [3] H. Benner and J. P. Boucher. Spin dynamics in the paramagnetic regime: NMR and EPR in two-dimensional magnets. In L. J. de Jongh, editor, *Magnetic properties of layered transition metal compounds (Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures)*, page 323–378. Kluwer Academic Publishers, 1990. ISBN 0792302389.
- [4] Enno Bojemüller. *Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2003.
- [5] Borland. *Delphi 6 Enterprise Edition*. Borland Software Corporation, 1983–2001. <http://www.borland.de>.
- [6] Felix J. Brieler. persönliche Mitteilung, June 2005.
- [7] Felix J. Brieler, Michael Fröba, Limei Chen, Peter J. Klar, Wolfram Heimbrod, Hans-Albrecht Krug von Nidda, and Alois Loidl. Ordered arrays of II/VI diluted magnetic semiconductor quantum wires: Formation within mesoporous MCM-41 silica. *Chemistry – A European Journal*, 8(1):185–194, January 2002.
- [8] Felix J. Brieler, Petra Grundmann, Michael Fröba, Limei Chen, Peter J. Klar, Wolfram Heimbrod, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Thomas Kurz, and Alois Loidl. Formation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanowires within mesoporous silica of different pore sizes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(3):797–807, 2004.
- [9] *Elexsys E500 user's manual – Basic operations*, technical documentation 8.2 (Optimizing sensitivity), page 8.10. Bruker Instruments, Inc., 2000.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60:309–319, 1938.

- [11] Theodore Castner Jr., George S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *The Journal of Chemical Physics*, 32 (3):668–673, March 1960.
- [12] Chen-jia Chen, Ming Qu, Wei Hu, Xin Zhang, Feng Lin, Hong-bing Hu, Ke-jun Ma, and W. Girit. Magnetization and magnetic susceptibility of the diluted magnetic semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. *Journal of Applied Physics*, 69(8):6114–6116, April 1991.
- [13] Lester Corliss, Norman Elliott, and Julius Hastings. Magnetic structures of the polymorphic forms of manganous sulfide. *Physical Review*, 104(4):924–928, November 1956.
- [14] A. Danielian and W. H. Stevens. Exchange interactions in the polymorphic forms of MnS. *Proceedings of the Physical Society*, 77(1):124–128, January 1961.
- [15] R. S. de Biasi and M. L. N. Grillo. ESR investigation of Fe^{3+} diffusion in rutile. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(1):137–138, January 1996.
- [16] Freeman J. Dyson. Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect. *Physical Review*, 98(2):349–359, April 1955.
- [17] A. R. Ferchmin, S. Kobe, M. Sostarich, and H. P. J. Wijn. *Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology*, volume 17b. Springer-Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. KG, Berlin, Heidelberg, July 1991. ISBN 3540521283.
- [18] M. Fröba, R. Köhn, and G. Bouffaud. Fe_2O_3 nanoparticles within mesoporous MCM-48 silica: In situ formation and characterization. *Chemistry of Materials*, 11 (10):2858–2865, 1999.
- [19] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64 (4):R29–R64, August 1988.
- [20] J. A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn^{++} ions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Solid State Communications*, 29(5):435–438, February 1979.
- [21] O. Goede, D. Backs, W. Heimbrodtt, and M. Kanis. EPR study of the antiferromagnetic phase transition in $(\text{Cd,Mn})\text{S}$. *Physica Status Solidi (b)*, 151: 311–318, 1989.

- [22] O. Goede, Wolfram Heimbrod, M. Lamla, and V. Weinhold. Energy gap of MnS. *Physica Status Solidi (b)*, 146(1):K65–K69, March 1988.
- [23] W. Grieshaber, A. Haury, J. Cibert, Y. M. d’Aubigné, A. Wasiela, and J. A. Gaj. Magneto-optic study of the interface in semimagnetic semiconductor heterostructures: Intrinsic effect and interface profile in CdTe–Cd_{1-x}Mn_xTe. *Physical Review B*, 53(8):4891–4904, February 1996.
- [24] J. B. Gunn. Microwave oscillations of current in III-V semiconductors. *Solid State Communications*, 1(4):88–91, September 1963.
- [25] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, and T. J. Pinnavaia. Structure factor for the periodic walls of mesoporous MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(1):19–25, January 1999.
- [26] Wolfram Heimbrod, C. Benecke, O. Goede, and H.-E. Gumlich. Optical effects due to antiferromagnetic spin ordering in (Cd,Mn)S at highest Mn concentrations. *Physica Status Solidi (b)*, 154(1):405–415, July 1989.
- [27] Wolfram Heimbrod, C. Benecke, O. Goede, and H.-E. Gumlich. Optical study of the antiferromagnetic phase transition in (Cd,Mn)S at highest Mn concentration. *Journal of Crystal Growth*, 101(1–4):911–915, April 1990.
- [28] Susanne Henke. Pseudobrookite — Ein Überblick. Technical report, Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Universität Halle. <http://www.geologie.uni-halle.de/igw/mingeo/Exkursion/pseudobrookite.htm>.
- [29] T. Hirai, H. Okubo, and I. Komasa. Size selective incorporation of CdS nanoparticles into mesoporous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4228–4230, 1999.
- [30] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, U. Leib, B. K. Meyer, and G. Cunnio. EPR and ENDOR investigations on CdS:Mn nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 184–185:383–387, February 1998.
- [31] M. Horn and C. F. Schwerdtfeger. Reinterpretation and temperature dependence of EPR in TiO₂:Fe³⁺ (Anatase). *Solid State Communications*, 8(21):1741–1743, November 1970.
- [32] D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, and S. B. Oseroff. EPR linewidths in La_{1-x}Ca_xMnO₃: 0 < x < 1. *Physical Review B*, 60(17):12155–12161, November 1999.

- [33] Yuichiro Ishikawa. ESR spectra of exchange-coupled Mn^{++} ions in ZnS and CdS. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(8):1473–1481, August 1966.
- [34] Jürgen Kühnle. Mineralien-Lexikon. Technical report, Wissen im Netz, 2004. <http://www.wissen-im-netz.info/mineral/lex/abc/p/pseudobr.htm>.
- [35] Charles Kittel. Theory of Antiferromagnetic Resonance. *Physical Review*, 82(4): 565, May 1951.
- [36] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, chapter 15 (Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus), page 492. R. Oldenbourg Verlag, München, 11th edition, 1996. ISBN 3486235966.
- [37] R. E. M. Kremer and J. K. Furdyna. Dependence of EPR in diluted magnetic semiconductors on the host lattice. *Physical Review B*, 31(1):1–4, January 1985.
- [38] Heinz Krenn and Petra Granitzer. Magnetische Halbleiter. *Physik in unserer Zeit*, 33(5):218–225, September 2002.
- [39] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359:710–712, 1992.
- [40] Ryogo Kubo and Kazuhisa Tomita. A general theory of magnetic resonance absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(6):888–919, November 1954.
- [41] R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, and P. M. Petroff. Nanocrystalline Ge filaments in the pores of a mesosilicate. *Physical Review B*, 52(4):R2285–R2288, July 1995.
- [42] K. Madsen, H. B. Nielsen, and O. Tingleff. Methods for non-linear least squares problems. Technical report, Informatics and Mathematical Modelling, Technical University of Denmark, 2004. <http://www.imm.dtu.dk/courses/02611/nl1sq.pdf>.
- [43] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters*, 17(22):1133–1136, November 1966.
- [44] Microsoft. *HTML Help 1.4 SDK*. Microsoft Corporation, 2002–2004. <http://msdn.microsoft.com/library/default.asp?url=/library/en-us/htmlhelp/html/hwMicrosoftHTMLHelpDownloads.asp>.
- [45] Hazime Mori and Kyozi Kawasaki. Antiferromagnetic resonance absorption. *Progress of Theoretical Physics*, 28:971–987, 1962.

- [46] John Orton. *The story of semiconductors*, hardcover 1 (Perspectives). Oxford University Press, November 2004. ISBN 0198530838.
- [47] Saul Oseroff and Pieter H. Keesom. Magnetic properties: Macroscopic studies. In J. K. Furdyna and J. Kossut, editors, *Semiconductors and semimetals*, volume 25 (Diluted magnetic semiconductors), chapter 3, page 73–123. Academic Press, 1988. ISBN 0127521259.
- [48] H. Parala, H. Winkler, M. Kolbe, A. Wohlfart, R. A. Fischer, R. Schmechel, and H. von Seggern. Confinement of CdSe nanoparticles inside MCM-41. *Advanced Materials*, 12(14):1050–1055, July 2000.
- [49] Gary A. Prinz. Hybrid ferromagnetic semiconductor structures. *Science Magazine*, 250:1092–1097, November 1990.
- [50] Gary A. Prinz. Magnetoelectronics. *Science Magazine*, 282:1660–1663, 1998.
- [51] N. Samarth and J. K. Furdyna. Electron paramagnetic resonance in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Physical Review B*, 37(16):9227–9239, June 1988.
- [52] Jürgen Schneider, Subhas Ranjan Sircar, and Armin Räuber. Elektronen-Spin-Resonanz von Mn^{++} Ionen im kubischen und trigonalen Kristallfeld des ZnS. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 18a:980–993, 1963.
- [53] M. S. Seehra and R. D. Groves. Blue shifts of the optical transitions in MnO below T_N . *Journal of Physics C — Solid State Physics*, 16(13):L411–L416, May 1983.
- [54] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff, and C. R. McIntyre. Narrowing and fine structure of the magnetization steps of dilute magnetic semiconductors in pulsed magnetic fields. *Solid State Communications*, 71(5):355–359, August 1989.
- [55] Y. Shapira and N. F. Oliveira, Jr. High-field magnetization steps and the nearest-neighbor exchange constant in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. *Physical Review B*, 35(13):6888–6893, May 1987.
- [56] J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, and Z. Obuszko. Magnetic susceptibility of semimagnetic semiconductors: The high-temperature regime and the role of superexchange. *Physical Review B*, 33(5):3407–3418, March 1986.
- [57] V. Spasojevic, A. Bajorek, A. Szytuła, and W. Girit. High temperature susceptibility of semimagnetic-semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80(2–3):183–188, August 1989.

- [58] V. Spasojevic, D. Rodic, A. Szytuła, and A. Bajorek. High-temperature susceptibility of semimagnetic-semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 114(1-2):70–74, August 1992.
- [59] V. I. Srdanov, I. Alxneit, G. D. Stucky, C. M. Reaves, and S. P. DenBaars. Optical properties of GaAs confined in the pores of MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18):3341–3344, 1998.
- [60] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, W. J. M. de Jonge, M. Demianiuk, and J. K. Furdyna. Magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. *Solid State Communications*, 66(8):791–795, May 1988.
- [61] Y. S. Tang, S. Cai, G. Jin, J. Duan, K. L. Wang, H. M. Soye, and B. S. Dunn. SiGe quantum dots prepared on an ordered mesoporous silica coated Si substrate. *Applied Physics Letters*, 71(17):2448–2450, October 1997.
- [62] D. Theis. Wavelength-modulated reflectivity spectra of ZnSe and ZnS from 2.5 to 8 eV. *Physica Status Solidi (b)*, 79(1):125–130, January 1977.
- [63] Volker Türck. Optische Anregungsspektroskopie. Technical report, Technische Universität Berlin, February 1997. http://sol.physik.tu-berlin.de/htm_trk/ple.html.
- [64] Grundlagen der Adsorption. Technical report, Bundesministerium für Bildung und Forschung. http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundbegriffe_der_adsorption/grundbegriffe_der_adsorption.vscml.html.
- [65] Max Weibel. Die TiO_2 Mineralien. Technical report, Schweizerische Vereinigung der Strahler, Mineralien- und Fossiliensammler (SVSMF). 269–280 pp. <http://www.svsmf.ch/downloads/TiO2mineral.pdf>.
- [66] Adsorption. Technical report, Wikipedia.org — Die freie Enzyklopädie, 2004. <http://de.wikipedia.org/wiki/Adsorption>.
- [67] Elektromagnetische Einheiten. Technical report, Wikipedia.org — Die freie Enzyklopädie, 2005. http://de.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetische_Einheiten.
- [68] Faraday Effekt. Technical report, Wikipedia.org — Die freie Enzyklopädie, 2005. <http://de.wikipedia.org/wiki/Faraday-Effekt>.
- [69] SI-Einheitensystem. Technical report, Wikipedia.org — Die freie Enzyklopädie, 2005. <http://de.wikipedia.org/wiki/SI-Einheitensystem>.

- [70] Titandioxid. Technical report, Wikipedia.org — Die freie Enzyklopädie, 2005.
<http://de.wikipedia.org/wiki/Titandioxid>.
- [71] Y. Q. Yang, P. H. Keesom, J. K. Furdyna, and W. Giriat. Magnetic susceptibility and the spin-glass transition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ at low temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 49(1):20–24, August 1983.
- [72] Yu Hong Zhang, Stefan G. Ebbinghaus, Anke Weidenkaff, Thomas Kurz, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Peter J. Klar, Martin Güngerich, and Armin Reller. Controlled iron-doping of macrotextured nanocrystalline titania. *Chemistry of Materials*, 15:4028–4033, October 2003.
- [73] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Ångström pores. *Science Magazine*, 279(5350):548–552, January 1998.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Giant-Spin-Splitting in semimagnetischen Halbleitern.	14
2.2	Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	16
2.3	Magnetische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität, sowie Konzentrationsabhängigkeit von Curie-Constante, Curie-Weiss-Temperatur und Gitterkonstante.	18
2.4	Magnetische Eigenschaften von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität und der ESR Linienbreite, Feldabhängigkeit der Magnetisierung, sowie Konzentrationsabhängigkeit der Curie-Constante und der Curie-Weiss-Temperatur.	19
2.5	Spinkonfiguration eines Typ-1 Antiferromagneten in einem FCC Gitter.	23
2.6	Spinkonfiguration eines Typ-2 Antiferromagneten in einem FCC Gitter.	24
2.7	Spinkonfiguration eines Typ-3-Antiferromagneten in einem FCC Gitter.	25
2.8	Schematische Darstellung einer HCP Struktur und ihrer orthohexagonalen Einheitszelle.	25
2.9	Mögliche antiferromagnetische Spinkonfigurationen (Typ-1 bis Typ-4) in einem HCP Gitter.	27
2.10	Gitterstruktur von α -MnS (Steinsalz).	28
2.11	Gitterstruktur von β -MnS (Zinkblende).	28
2.12	Gitterstruktur von β -MnS (hexagonal).	29
3.1	Phasendiagramm der Flüssigkristalle und schematische Darstellung des Tensids CTAB.	33
3.2	TEM Aufnahmen von MCM verschiedener Porengrößen.	36
3.3	SEM Aufnahmen von MnS (Bulk).	37
3.4	Pulver-XRD Spektren von MCM verschiedener Poreng Durchmesser.	39
3.5	N_2 Adsorptions-Isothermen bei verschiedenen Porengrößen.	41
3.6	Verteilung der Porengrößen in MCM.	42
3.7	Abhängigkeit der N_2 Adsorptions-Isothermen von der Anzahl der Einlagerungsschritte des Halbleiters.	43
3.8	Schematische Darstellung der Volumen-Verhältnisse zwischen Poren und Wand.	43
3.9	Infrarot-Spektren vor und nach der Einlagerung des Halbleiters, sowie nach Auswaschen von ZnAc_2	45

3.10	Vergleich der Raman-Spektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ als Bulk System und eingelagert in 6 nm Poren.	46
3.11	Schematische Darstellung des Messaufbaus von PL und PLE Experimenten.	47
3.12	Schematische Darstellung der bei PL und PLE Experimenten ablaufenden Prozesse.	48
3.13	Schematische Darstellung optischer Übergänge und des Energie-Austauschs zwischen optisch aktiven Zentren in einem (II:Mn)VI Halbleiter.	49
3.14	Elektronenkonfiguration des Grundzustands und des ersten Anregungszustands der $3d^5$ Schale.	49
3.15	Tieftemperatur PL und PLE Spektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei verschiedenen Mn Konzentrationen und Porengrößen. Abhängigkeit der Energielücke von Mn Konzentration und Porendurchmesser.	50
3.16	Eigenzustände und -energien von Quantentöpfen verschiedener Ausdehnung.	51
3.17	Vergleich der PLE Spektren von MnS verschiedener Porendurchmesser.	52
3.18	Temperaturabhängigkeit von MnS Anregungsspektren in 3 nm Poren.	53
3.19	Variation der Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge in MnS mit Änderung des Porendurchmessers. Schematische Darstellung der Änderung dieser Übergänge bei Durchschreiten der Néel Temperatur.	54
4.1	Simulation der absorbierten Mikrowellen-Leistung und ihrer Ableitung in Abhängigkeit eines externen Magnetfelds.	64
4.2	Schematische Darstellung der Hyperfein-Niveaus eines $s = 5/2$ Systems bei festem Magnetfeld.	66
4.3	Zeeman-Aufspaltung der Hyperfein-Niveaus eines $s = 5/2$ Systems.	67
4.4	Schematische Darstellung des Messaufbaus bei einem ESR Experiment.	68
4.5	Erläuterung der Feldmodulation und des dadurch bedingten Zusammenhangs zwischen dem Absorptionssignal und dessen Ableitung. ...	69
5.1	Tieftemperatur-Spektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abhängigkeit von Mn Konzentration und Porendurchmesser.	74
5.2	Betrachtungen der Hyperfein-Strukturen in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Abhängigkeit von Konzentration und Porendurchmesser.	75
5.3	Temperaturabhängigkeit der inversen ESR Intensität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 3 nm und 6 nm Poren.	77

5.4	Temperaturabhängigkeit der inversen ESR Intensität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 9 nm Poren, sowie Zusammenstellung und theoretische Beschreibung der Curie-Weiss-Temperaturen von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abhängigkeit von Porendurchmesser und Mn Konzentration.....	79
5.5	Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 3 nm Poren, sowie experimentelle Zusammenstellung und theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Tieftemperatur- und Raumtemperatur-Linienbreite bei verschiedenen Porendurchmessern.....	83
5.6	Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in 6 nm und 9 nm Poren.	84
5.7	Literaturspektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	87
5.8	Abhängigkeit der Raumtemperatur-Linienbreiten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ von Mn Konzentration und Porendurchmesser, sowie deren Beschreibung durch theoretische Modelle und Literaturdaten.	88
5.9	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in verschiedenen Porengrößen und ihre Anpassung mit einem <i>stretched exponential</i> Fit.....	93
5.10	Zusammenstellung der Ergebnisse aus Fits der Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	94
5.11	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in verschiedenen Porengrößen und ihre Anpassung mit einem Modell, das mit thermischer Aktivierung der Dimere arbeitet.....	96
5.12	Temperaturabhängigkeit der inversen Intensität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in verschiedenen Porengrößen und ihre Anpassung mit einem <i>stretched exponential</i> Fit.....	99
5.13	Zusammenstellung der Ergebnisse aus <i>stretched exponential</i> Fits der Intensität in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	100
5.14	Überblick über die Tieftemperatur-Spektren von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ verschiedener Mn Konzentration und Porendurchmesser und Betrachtung ihrer Hyperfein-Struktur.....	102
5.15	Inverse ESR Intensität von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und Anpassung mittels <i>stretched exponential</i> Modell.....	103
5.16	Zusammenstellung der Ergebnisse aus <i>stretched exponential</i> Fits der ESR Intensität von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, sowie Auswertung und theoretische Beschreibung der Curie-Weiss-Temperaturen.	104
5.17	Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in verschiedenen Porengrößen und ihre Anpassung durch die beiden Exponential-Modelle.	106

5.18	Zusammenstellung der Ergebnisse aus Fits der Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	107
5.19	Theoretische Beschreibung der Tieftemperatur- und Raumtemperatur-Linienbreiten von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ verschiedener Porendurchmesser in Abhängigkeit der Mn Konzentration.	108
5.20	Feldabhängigkeit der Magnetisierung in $\text{Cd}_{0.977}\text{Mn}_{0.023}\text{S}$ (Literaturdaten).	110
5.21	Zusammenhang zwischen Larmor-Frequenz und Magnetfeld in einem Antiferromagneten.	112
5.22	Signalverlauf von Bulk MnS in Abhängigkeit von der Temperatur.	113
5.23	Ausgewählte Spektren, sowie Temperaturabhängigkeit von ESR Linienbreite, Intensität und inverser Intensität von Bulk MnS.	114
5.24	Ausgewählte Spektren, sowie Temperaturabhängigkeit von ESR Linienbreite, Intensität und inverser Intensität von MnS in 11 nm Poren.	116
5.25	Temperaturabhängigkeit von Linienbreite und inverser Intensität von MnS in 8 nm und 6 nm Poren.	118
5.26	Ausgewählte Spektren, sowie Temperaturabhängigkeit von ESR Linienbreite, Intensität und inverser Intensität von MnS in 3 nm Poren.	120
5.27	ESR Linienbreite und inverse Intensität von Mn-Acetat: Vergleich zwischen Bulk und Einlagerung in MCM.	121
5.28	Suszeptibilität und inverse Suszeptibilität von MnS verschiedener Porengrößen und ihre Anpassungen durch die Kombination zweier Curie-Weiss-Verhalten.	122
5.29	Zusammenstellung der Abhängigkeit vom Porendurchmesser: Verlauf der Curie-Weiss-Temperatur und des relativen Anteils der Curie-Suszeptibilität an der Gesamt-Suszeptibilität in MnS.	124
5.30	Schematische Darstellung des Oberflächen-Anteils in Nanopartikeln und seine qualitative Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.	125
5.31	Vergleich der inversen ESR Intensitäten mit den entsprechenden Suszeptibilitäten in MnS.	126
6.1	Fotografie einer $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ MTF und einer MCM Probe mit eingelagertem $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	130
6.2	Zusammensetzung des ESR Signals einer MTF Probe am Beispiel von $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$: Einfluss von Glasträger und Resonator-Untergrund.	131
6.3	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und Konzentrationsabhängigkeit der Tieftemperatur- und Raumtemperatur-Linienbreite von 4 nm MTF Proben.	132
6.4	Inverse Intensitäten von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ verschiedener Mn Konzentrationen in MTF Proben.	134

6.5	Fotografie nanostrukturierten Titandioxids.....	136
6.6	ESR Tieftemperatur-Spektren von niedrig dotiertem (Ti:Fe)O ₂ bei verschiedenen Calcinierungstemperaturen.....	138
6.7	Feldabhängigkeit der Raumtemperatur-Magnetisierung von TF7-400. Tieftemperatur-Spektren von hoch dotiertem (Ti:Fe)O ₂ bei verschiedenen Calcinierungstemperaturen.....	139
6.8	200K ESR Spektren von niedrig dotiertem (Ti:Fe)O ₂ bei verschiedenen Calcinierungstemperaturen.....	141
6.9	Curie-Weiss-Auswertung exemplarischer (Ti:Fe)O ₂ Proben. Bestimmung der kritischen Fe ³⁺ Konzentration in der Rutil Phase. Phasendiagramm von (Ti:Fe)O ₂ in Abhängigkeit von Fe Konzentration und Calcinierungstemperatur.	142
7.1	Vergleich des ESR Signals von MnS in Bulk gegenüber der Einlagerung in 11 nm und 3 nm Poren.	148
A.1	Screenshot von <i>MeasurementCommander</i> nach Programmstart.....	152
A.2	<i>MeasurementCommander</i> : Funktionsassistent.....	157
A.3	<i>MeasurementCommander</i> : ZOOM Fenster.....	159
A.4	<i>MeasurementCommander</i> : Einrichtung von Markern.	161
A.5	<i>MeasurementCommander</i> : Beispiel einer Fit Session.	162

Tabellenverzeichnis

2.1	Mischbarkeit und Kation-Kation-Abstand von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	15
2.2	Zusammenstellung wichtiger magnetischer und struktureller Parameter von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	17
2.3	Strukturelle und magnetische Eigenschaften der Modifikationen von MnS .	22
2.4	Atompositionen der Zinkblende Struktur.	29
2.5	Atompositionen der Wurtzit Struktur.	30
3.1	Wandstärken und poröser Anteil von MCM verschiedener Porendurchmesser.	44
5.1	Vergleich der mittleren quadratischen Fehler für Fits der Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	97
5.2	Vergleich der mittleren quadratischen Fehler für Fits der Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.	106
6.1	Strukturelle Eigenschaften der Modifikationen von TiO_2 und Fe_2TiO_5 .	135
6.2	Liste der untersuchten $(\text{Ti:Fe})\text{O}_2$ Proben.	137
A.1	Aufrufparameter von <i>MeasurementCommander</i> .	155
C.1	Umrechnungstabelle allgemeiner physikalischer Größen vom SI-System ins CGS-System.	183
C.2	Umrechnungstabelle magnetischer Größen vom SI-System ins CGS-System.	183
C.3	Umrechnungstabelle elektrischer Größen vom SI-System ins CGS-System.	184
C.4	Constanten der Physik.	185

Lebenslauf

Lebenslauf aus Datenschutzgründen nicht enthalten.